

NORMALES ERSTARREN UND RING-EISZONENSCHMELZEN
ZUR ANREICHERUNG UND REINIGUNG ORGANISCHER,
ANORGANISCHER SOWIE TRITIUMMARKIERTER VERBINDUNGEN

vorgelegt von
Franz Schlegelmilch
aus Münster/Westf.

1961

ERLANGEN

NORMALES ERSTARREN UND RING-EISZONENSCHMELZEN
ZUR ANREICHERUNG UND REINIGUNG ORGANISCHER,
ANORGANISCHER SOWIE TRITIUMMARKIERTER VERBINDUNGEN

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Franz Schlegelmilch
aus Münster/Westf.



Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 15. November 1961

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. VOLZ
Berichterstatter: Privatdozent Dr. H. SCHILDKNECHT
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. HESSE

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Privatdozent Dr. H. SCHILDKNECHT,

danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit,
die wertvollen Diskussionen und Ratschläge sowie für
die großzügig gewährte Unterstützung.

Der "Max-Buchner-Stiftung" und dem Bundesministerium
für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft danken wir
für finanzielle Unterstützung.

Diese Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der
Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen-Nürnberg in
der Zeit von September 1958 bis März 1961 ausgeführt.

der "Hof- und Staatsbibliothek" der Universität
zu Bonn, die die Handschriften der
Handschriften der Handschriften der Handschriften

Handschriften der Handschriften der Handschriften

Handschriften der Handschriften der Handschriften

Handschriften der Handschriften der Handschriften
Handschriften der Handschriften der Handschriften
Handschriften der Handschriften der Handschriften

Meinen lieben Eltern

Handschriften der Handschriften der Handschriften
Handschriften der Handschriften der Handschriften
Handschriften der Handschriften der Handschriften

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Theoretischer Teil	3
1 Einleitung.	3
2 Das Normale Erstarren	6
2.1 Die Grundlagen des Normalen Erstarrens	6
2.2 Die Wirkungsweise des Normalen Erstarrens	9
2.3 Die Verteilungskoeffizienten	14
2.3 1 Gleichgewichtsverteilungskoeffizient K_o	14
2.3 2 Anreicherungsfaktor K_A	15
2.3 3 Effektiver Verteilungskoeffizient K_{eff}	16
2.3 4 Die Diffusionsschicht (δ)	19
2.4 Bau der Erstarrungsapparaturen	22
2.4 1 Die Kühlanlage	24
2.4 2 Das Rührwerk	24
2.4 3 Die Senkvorrichtung	25
2.4 4 Verschiedene Apparatetypen	26
2.5 Einfluß der experimentellen Erstarrungsbedingungen auf den Trenneffekt	29
2.5 1 Einfluß der Kühlbadtemperatur	29
2.5 2 Diffusionseinflüsse	31
2.5 21 Die Viskosität der flüssigen Phase	31
2.5 22 Die Rührgeschwindigkeit	32
2.5 23 Der Rohrdurchmesser	34
2.5 24 Form und Justierung des Rührers	36
2.6 3 Einfluß der Senkgeschwindigkeit	38
2.6 4 Einfluß der Ausgangskonzentration	41
3 Anreicherung und Reinigung organischer Verbindungen durch Normales Erstarren	48
3.1 Anreicherung von kleinsten Stoffmengen aus Flüssig- keiten	48

3.1 1 Anreicherung aus wäßriger Phase	48
3.1 2 Anreicherung eines Mehrstoffsystems	51
3.1 3 Anreicherung aus benzolischer Phase	52
3.1 4 Anreicherung aus nichtwäßrigen Lösungsmitteln	54
3.2 Reinigung von flüssigen organischen Verbindungen durch Normales Erstarren	56
3.2 1 Normales Erstarren von Ameisensäure	56
3.2 2 Darstellung von Eisessig durch Normales Erstarren	57
3.3 Reinigung fester organischer Verbindungen durch Normales Erstarren	59
3.3 1 Reinigung von Acetamid	60
3.3 2 Reinigung von 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol	61
3.3 3 Reinigung von 2,4-Dinitrotoluol	62
3.3 4 Reinigung von Phenol	63
3.3 5 Reinigung der Kresole	65
3.3 51 Reinigung von o-Kresol	66
3.3 52 Reinigung von p-Kresol	68
4 Anreicherung und Reinigung anorganischer Verbindungen durch Normales Erstarren	71
4.1 Normales Erstarren wäßriger NH_3 - und HCl -Lösungen	71
4.2 Darstellung von 100%igem Wasserstoffperoxyd durch Normales Erstarren	73
4.3 Reinigung von Kaliumbromid durch Normales Erstarren	76
5 Darstellung tritiummarkierter Verbindungen sowie ihre Anreicherung und Reinigung durch Normales Erstarren	78
5.1 Die Bedeutung tritiummarkierter Verbindungen für die Naturstoffchemie	78
5.2 Markierung organischer Verbindungen mit Tritium	80
5.2 1 Übersicht der Methoden zur Markierung organischer Verbindungen mit Tritium	80
5.2 2 Vergleich zwischen Wilzbach-Verfahren und Austausch-Methode	82
5.3 Methoden zur Messung von Tritium	84
5.3 1 Übersicht	84
5.3 2 Messung der T-Verbindungen mit dem Methan-durchflußzähler	86

5.3 21	Darstellung von β -Sitosterin-T	86
5.3 22	Reinigung von β -Sitosterin-T	87
5.3 23	Vergleich zwischen β -Sitosterin und β -Sitosterin-T	89
5.3 24	T-Messungen mit dem Methandurchflußzähler	92
5.3 241	Einfluß der Substanzmenge	94
5.3 242	Einfluß des Fleckendurchmessers	96
5.3 243	Einfluß der Geometrie	97
5.3 244	Wahl der Arbeitsspannung	97
5.3 245	Einfluß des Vorschubs	98
5.3 246	Einfluß der Blasengeschwindigkeit	99
5.3 247	Fehlerbetrachtung der Meßergebnisse	100
5.3 3	Autoradiographische Messungen	102
5.4	T-Markierung von Gamma-Mengen organischer Verbindungen und ihre Anreicherung durch Normales Erstarren	105
5.4 1	Darstellung von Reten-T	105
5.4 2	Darstellung von β -Sitosterin-T und Resorcin-T	107
5.4 3	Darstellung von Resorcin-T, Hydrochinon-T und Pyrogallol-T	110
5.4 31	Austauschversuche in THO von 200 mC/ml	111
5.4 32	Katalytische Austauschversuche in THO von 5 C/ml	112
5.4 33	Austauschversuche in THO von 5 C/ml ohne Katalysator	113
5.5	Anreicherung von Tritium aus überschwerem Wasser	117
6	Das Ring-Eiszonenschmelzen	119
6.1	Trennung von Mischkristallen durch Zonenschmelzen	119
6.2	Bau der Ring-Eiszonenschmelzapparatur	124
6.2 1	Das Kühlsystem	126
6.2 2	Das Heizsystem	127
6.2 3	Der Substanzbehälter	128
6.2 4	Das Transportsystem	129
6.3	Testversuche mit der Ring-Eiszonenschmelzapparatur	130
6.4	Ring-Eiszonenschmelzen von überschwerem Wasser	132
6.5	Vergleich zwischen Normalem Erstarren und Zonenschmelzen	134

Experimenteller Teil	137
E 1 Die Erstarrungsapparaturen	137
E 1.1 Bau der Erstarrungsapparaturen	137
E 1.2 Inbetriebnahme der Erstarrungsapparaturen	139
E 2 Bestimmung der Verteilungskoeffizienten	140
E 2.1 Bestimmung des Anreicherungs-faktors K_A	140
E 2.2 Bestimmung des effektiven Verteilungskoeffi- zienten K_{eff}	140
E 3 Bestimmung der Trenneffekte	142
E 3.1 Schmelzpunktsbestimmungen	142
E 3.2 Titrimetrische Untersuchungen	142
E 3.2 1 Bestimmung des NH_3 -Gehaltes	142
E 3.2 2 Bestimmung des HCl -Gehaltes	143
E 3.2 3 Bestimmung des AcH -Gehaltes	143
E 3.2 4 Bestimmung des H_2O_2 -Gehaltes	143
E 3.3 Papierchromatographische Analysen	143
E 3.4 Gaschromatographische Messungen	144
E 3.5 UV-spektroskopische Messungen	145
E 3.5 1 UV-Spektroskopie von Resorcin	145
E 3.5 2 UV-Spektroskopie von β -Sitosterin	145
E 3.6 IR-spektroskopische Messungen	146
E 3.6 1 IR-Spektroskopie von β -Sitosterin	146
E 3.6 2 IR-Spektroskopie von Kaliumbromid	146
E 3.7 Radiochemische Messungen	147
E 3.7 1 Autoradiographische Messungen	147
E 3.7 2 Messungen mit dem Methandurchflußzähler	147
E 4 Markierung organischer Verbindungen mit Tritium	150
E 4.1 Darstellung von β -Sitosterin-T	150
E 4.2 Markierung organischer Verbindungen im Mikro- maßstab	151
E 4.2 1 Markierung in alkalischem Medium	151
E 4.2 2 Markierung in essigsauerm Medium	152
E 5 Herstellung von ringförmigen Substanzschiffchen	153
Literaturverzeichnis	154

Zusammenfassung

Das Zonenschmelzen läßt sich auch auf flüssige Verbindungen anwenden, wenn diese durch ein wirksames Kühlsystem zunächst in einen festen Substanzbarren übergeführt werden, durch den man dann wie üblich Schmelzzonen wandern läßt. Dieses Verfahren wird "Eiszonenschmelzen" genannt. In dieser Arbeit wird über den Bau einer Ring-Eiszonenschmelzapparatur und deren Vorteile gegenüber einer Längsapparatur berichtet. Anhand von Testversuchen werden die Verwendungsmöglichkeiten erörtert.

Handelt es sich um Anreicherungen aus wäßriger Phase, so verwendet man anstelle des Ring-Eiszonenschmelzens vorwiegend das "Normale Erstarren", ein Kristallisationsverfahren, das an vielen Beispielen eingehend untersucht wird.

Zur automatischen Durchführung des Normalen Erstarrens werden vier im Prinzip gleichartige Erstarrungsapparaturen konstruiert. Die Beeinflussung des Trenneffektes durch die experimentellen Erstarrungsbedingungen wird überprüft und für viele Systeme der effektive Verteilungskoeffizient K_{eff} angegeben.

Das Hauptanwendungsgebiet des Normalen Erstarrens erstreckt sich auf die Anreicherung von Substanzspuren aus einer größeren Menge Lösungsmittel. Darüber hinaus liefert dieses Verfahren gute Ergebnisse bei der Trennung solcher Stoffsysteme, bei denen aus der Lösung bzw. Schmelze die reinen Komponenten kristallisieren.

Schließlich ist das Normale Erstarren auch zur Anreicherung tritiummarkierter Verbindungen aus überschwerem Wasser unter gleichzeitiger Reinigung des überschweren Wassers geeignet.

Die Wirksamkeit der Austausch-Methode, nach der sich organische Verbindungen sowohl im Makro- wie auch im Mikromaßstab mit Tritium markieren lassen, wird in vielen Versuchen eingehend untersucht. Außerdem werden die Probleme der Reinigung und Messung tritiummarkierter Verbindungen erörtert. In diesem Zusammenhang wird auch über die Möglichkeit zur Bestimmung der spezifischen Aktivität tritiummarkierter Verbindungen mit einem fensterlosen Methan-durchflußzähler berichtet.

THEORETISCHER TEIL

1 Einleitung

Ein bedeutendes Problem der modernen Chemie ist die Gewinnung reiner Substanzen, denn nur an ihnen lassen sich exakt physikalische, chemische und physiologische Eigenschaften studieren.

Die Gewinnung reiner Stoffe ist aber keineswegs erst ein Bedürfnis unserer Zeit, denn schon in den ältesten Kulturen des Orients beschäftigte sich der Mensch mit den Problemen der Trennung und Reinigung von Stoffen¹⁾. So ist es nicht weiter verwunderlich, daß die gebräuchlichen Methoden der Neuzeit wie Destillation, Sublimation, Extraktion und Kristallisation im Prinzip bekannt waren und auch mit Erfolg angewendet wurden. Die Kenntnis hierüber gelangte mit Alexander d. Gr. ins Abendland, und bereits Aristoteles und andere alexandrinische Gelehrte setzten sich mit diesen Methoden kritisch auseinander.

Von allen Trennverfahren besaß die Destillation eine hervorragende Stellung zunächst bei Priestern, weisen Frauen und den Zünften, die wohlriechende Salben, Öle, Wasser und Säfte herstellten. Mit der Entdeckung des Alkohols als Genuß- und Heilmittel wurde sie während der großen Pestepidemien von den Ärzten weiterentwickelt und erreichte einen ersten Höhepunkt unter den Alchimisten, die mit ihrer Hilfe zum Stein der Weisen zu gelangen trachteten. Hierbei wurde ein Destillationsprozeß oft viele hundertmal wiederholt, um zu einem Stoff mit neuen Eigenschaften zu gelangen. Wie der Blick in eine Alchimistenküche zeigt (Abb. 1), wußte man über die Bedeutung der Säulenlänge bereits im 16. Jahrhundert gut Bescheid. Neben einigen einfachen Destillationsvorrichtungen erkennt man eine vervollkommnete

Apparatur zur fraktionierten Destillation, die in verschiedenen Höhen die einzelnen Fraktionen abzunehmen gestattet. Einen zweiten Höhepunkt erlebt die Destillation schließlich mit dem Aufkommen der wissenschaftlichen Chemie, zu deren unentbehrlichstem Werkzeug sie sowohl in der Forschung wie auch in der Industrie wird.

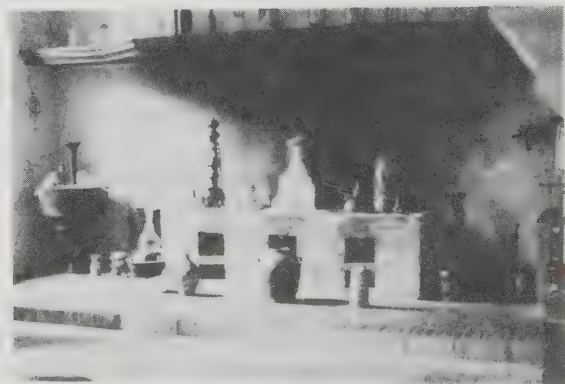


Abb. 1

Alchimistenküche
Deutsches Museum in München^{x)}

Während jedoch die Trennwirkung der Laboratoriumskolonnen ganz wesentlich gesteigert wird und neue Methoden wie Chromatographie, Ionenaustausch und Craig-Verteilung zur Stofftrennung herangezogen werden, fristeten die Kristallisationsverfahren noch in der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts ein stiefmütterliches Dasein, und das, obwohl sie gegenüber der Destillation ein außerordentlich schonendes Trennverfahren darstellen. Der Chemiker bediente sich ihrer lediglich zur Umkristallisation aus bestimmten Lösungs-

^{x)} Die Fotografie verdanken wir Herrn Dr. H. Vetter, Erlangen.

mitteln. Das Lösungsmittel stellt jedoch wiederum eine Verunreinigung dar, die sich jederzeit in das zu reinigende Produkt einzuschleichen vermag.

Einen Fortschritt auf diesem Gebiet brachte erst das Zonenschmelzen, das 1952 von W.G. PFANN^{2,3)} zur Höchstreinigung von Transistor-Werkstoffen entwickelt wurde und inzwischen auch zur Trennung und Reinigung organischer und anorganischer Substanzen mit Erfolg angewendet worden ist. In jüngster Zeit ist auch die "Destillation des fest-flüssig Gleichgewichtes" entwickelt worden, das sog. Kolonnenkristallisieren^{4,5)}, das wie das Zonenschmelzen die Multiplikation des beim Kristallisieren auftretenden Einzelleffektes in einem Arbeitsgang bewirkt. Im Gegensatz zum Zonenschmelzen stellt es jedoch ein echtes Gegenstromverfahren dar, das eine kontinuierliche Arbeitsweise erlaubt.

Unter bestimmten Bedingungen jedoch bringt bereits das einmalige Erstarren einer Lösung bzw. Schmelze eine bessere und schnellere Trennwirkung als die beiden anderen Kristallisationsverfahren. Diese einfache und wirkungsvolle Methode wird Normales Erstarren⁶⁻⁹⁾ genannt.

2 Das Normale Erstarren (NE)

2.1 Die Grundlagen des Normalen Erstarrens

Die Anwendung des Normalen Erstarrens erfolgt zweckmäßig immer dann, wenn sich aus einem flüssigen Gemisch zweier oder mehrerer Stoffe beim Abkühlen die reinen Komponenten abscheiden. Das Verhalten solcher Systeme wird durch nachstehendes Zustandsdiagramm der beiden Stoffe A und B wiedergegeben (Abb. 2).

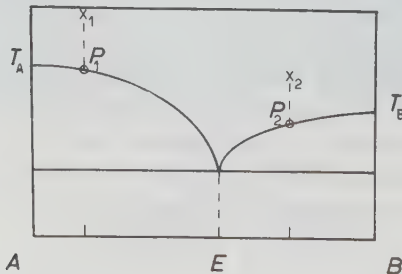


Abb. 2

Zustandsdiagramm eines binären Stoffsystems

A und B bilden ein Eutektikum
und keine festen Lösungen

Bei zwei vorgegebenen Konzentrationen x_1 bzw. x_2 scheidet sich beim Abkühlen aus der Lösung oder Schmelze zunächst reiner Stoff A bzw. reiner Stoff B ab. Im Verlauf des Erstarrungsvorgangs wird die Lösung oder Schmelze also an

A bzw. B verarmen, und die Zusammensetzung nähert sich längs des Kurvenastes P_1E bzw. P_2E der Konzentration des eutektischen Punktes E. Ist dieser erreicht, so kristallisiert das Eutektikum, das aus einem mikrokristallinen Gemenge der beiden Stoffe A und B besteht, ohne Änderung der Zusammensetzung aus.

Eine besondere Stellung nimmt das Wasser ein, das mit einer Ausnahme¹⁰⁾ durchweg zur Bildung eines Eutektikums neigt, das in diesem speziellen Fall Kryohydrat genannt wird. Der eutektische Punkt wird entsprechend kryoskopischer Punkt genannt.

Aber auch bei den nichtwäßrigen Systemen tritt die Neigung zur Eutektikumbildung nicht in den Hintergrund.

A. LÜTTRINGHAUS^{11a)} ist sogar der Auffassung, daß das Gegenstück hierzu, die Mischkristallbildung, insgesamt gesehen zu den Ausnahmen gehört. Mischkristalle treten speziell dann auf, wenn es sich bei einem betrachteten Stoffpaar A und B um größere Moleküle handelt, die sich weniger im Gesamtgerüst als nur in einzelnen Gruppen unterscheiden.

Die Erscheinung der Eutektikumbildung ist beim flüssig-gasförmig Gleichgewicht unbekannt, eine Tatsache, die ihren Grund in dem völlig ungeordneten Ordnungszustand der Gasphase und dem nur wenig geordneten der flüssigen Phase hat. Der kristalline Zustand hingegen verkörpert den höchstmöglichen Ordnungszustand der Materie, in dem sich ein Stoff am leichtesten gegen die Vermischung mit einem Fremdstoff zu wehren vermag. Was Wunder, daß der Mensch im Kristall schon lange gewisse (Gitter-) Kräfte vermutet hat, die dem Kristall seinen hohen Ordnungszustand zudiktieren. So ist die Anwendung der Kristallisation aus der Schmelze schon alt und geht auf das Jahr 2000 v. Chr. zurück, als bereits Eisen und Kupfer durch Verflüssigung und anschließende Kristallisation gereinigt wurden, und noch heute reinigt der Metallurge seine Stoffe durch wiederholtes Umschmelzen.

Weiter bedient man sich der Kristallisation in der Industrie, um bestimmte Stoffe aus Lösungen anzureichern. Hierbei friert man einen Teil des Lösungsmittels aus, wobei der gelöste Stoff in dem verbleibenden Restvolumen konzentriert wird und durch anschließendes Zentrifugieren isoliert werden kann. Großtechnische Anwendung findet dieses Verfahren bei der Eindickung von Fruchtsäften, im Brauereiwesen und bei der Kochsalz-Gewinnung.

Die Kristallisation aus der Schmelze wird allgemein in der Technik häufiger verwendet als im Laboratorium, So ist die Abtrennung von Paraffin aus dem Mineralöl durch Ausfrieren ein ebenso bekanntes Verfahren wie die Isolierung von Naphthalin und Anthracen aus dem Mittel- bzw. Anthracenöl des Steinkohlenteers. Weiterhin konnte auf diese Weise p-Xylol aus einem Isomerengemisch, 3,5-Dimethylphenol aus einer Xylenolfraction und γ -Picolin aus einer β/γ -Picolin-fraction isoliert werden^{11b)}. Abschließend sei noch erwähnt, daß 1,2,3,4,5,8-Hexahydronaphthalin durch Ausfrieren von restlichem Tetralin befreit worden ist¹²⁾.

2.2 Die Wirkungsweise des Normalen Erstarrens

Ein Problem, das so alt ist wie die Kristallisation und das man nie so recht gemeistert hat, ist die Diffusion, sei es, daß man die Diffusion nicht von außen her durch geeignete Maßnahmen unterstützte, sei es, daß man das Material zu schnell auskristallisieren ließ und die Diffusion somit nicht wirksam werden konnte.

Schließlich kann ein willkürlich gerichteter Prozeß, wie ihn das einfache Kristallisieren allgemein darstellt, nie zu einer effektvollen Reinigung führen, wenn der Kristallisationsvorgang ungerichtet durchgeführt wird, d.h. gleichzeitig von mehreren Punkten her einsetzt, auch dann nicht, wenn der Prozeß mehrere Male wiederholt wird. Wenn eine große Phasengrenzschicht vorliegt - und dies ist bei den meisten der vorher genannten Techniken der Fall -, kann man ohne geeignete Maßnahmen niemals verhindern, daß sich die Verunreinigung frühzeitig mit in das auskristallisierende reine Material einbaut. Außerdem konkurrieren bei einem ungerichteten Prozeß die vielen vorhandenen Temperaturgefälle untereinander, wobei sie einen bereits eingetretenen Erstarrungsvorgang und damit einen bereits stattgefundenen Reinigungsprozeß wieder rückgängig machen. Alles dies trägt dazu bei, daß die Wiederholung des Kristallisationsprozesses zeitraubend wird und letztlich die Ausbeute an gereinigtem Material nur gering ist. Das Problem der Ausbeute berührt bereits Aristoteles in seinem Bericht¹⁾ über die Reinigung des Eisens: "Es schmilzt aber auch das bearbeitete Eisen, so daß es flüssig und wieder fest wird. Wenn dieser Reinigungsprozeß mehrmals wiederholt wird, entsteht Stahl. Man macht dies aber nicht oft; denn dies geschieht unter großem Verlust ..."

Wir haben daher eine Versuchsanordnung entwickelt (Abb. 3), die die Nachteile der Methoden des einfachen oder fraktionierten Kristallisierens sicher zu lösen gestattet.

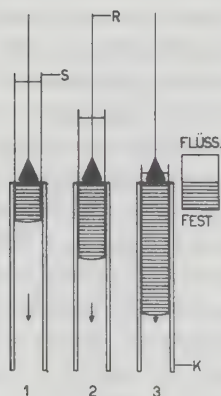


Abb. 3

Schematische Abbildung des Normalen Erstarrens während dreier Arbeitsperioden

S Substanzrohr
R Rührer
K Kupferrohr

Die zu reinigende Substanz befindet sich zu Beginn in einem schmalen Rohr, das langsam in ein durch ein Kältebad gekühltes Kupferrohr einsinkt. Hierdurch wird der Erstarrungsvorgang gerichtet, die Phasengrenze definiert und dabei möglichst klein gehalten. Durch den kleinen

Durchmesser des Röhrchens erreicht man andererseits ideale Diffusionsverhältnisse. Ein Rührer wird so montiert, daß er während des Senkvorgangs die überstehende Lösung bzw. Schmelze durchmischt. In dem Maße, in dem der Substanzbehälter gesenkt wird, erstarrt gleichzeitig der Inhalt. Die Phasengrenze bleibt immer konstant in etwa gleicher Höhe zum oberen Niveau des Kupferrohres. Desgleichen bleibt die Stellung des Rührers konstant, jedoch möglichst nahe der Phasengrenze, um die Bildung von Dendriten an der Phasengrenze zu verhindern.

In Abb. 3 ist der Vorgang des Normalen Erstarrens schematisch dargestellt. In Stellung 1 ist erst ein Teil des Materials auskristallisiert, in Stellung 2 bereits über die Hälfte und in Stellung 3 ist der Vorgang kurz vor dem Ende, wobei der gelöste Stoff B auf ein kleines Endvolumen konzentriert worden ist, vorausgesetzt, daß die beiden betrachteten Stoffe keine Mischkristalle miteinander bilden. Angenommen, wir hätten ein Stoffpaar A und B vor uns, und dieses würde sich beim Normalen Erstarren entsprechend dem Phasendiagramm in Abb. 2 verhalten, so wird sich bei einer vorgegebenen Konzentration x_1 zunächst reiner Stoff A abscheiden, und der gelöste Stoff B wird sich in der Restlösung bzw. Restschmelze solange anreichern, bis die eutektische Zusammensetzung erreicht ist und das Eutektikum am oberen Ende des Substanzrohres auskristallisiert.

Handelt es sich bei dem betrachteten Stoffpaar A und B um eine verdünnte Lösung bzw. Schmelze von B in A, entsprechend einer Konzentration von $C_0 < 0,5 \%$, so ergibt die Konzentrationsverteilung nach dem Normalen Erstarren ein Bild, das dem der Kurve (a) in Abb. 4 entspricht. Hierbei ist

C = Konzentration des gelösten Stoffes B

C_0 = Ausgangskonzentration des gelösten Stoffes B

g = relative Längenkoordinate = x/L

x = Längenkoordinate

L = Länge des Substanzbarrens

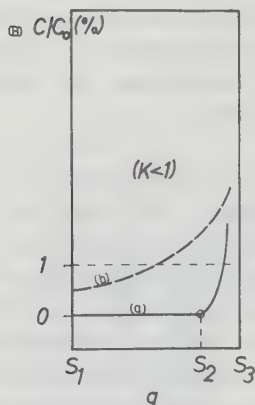


Abb. 4

Schematische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse eines gelösten Stoffes B nach dem Normalen Erstarren

(a) bei $C_0 < 0,5 \%$

(b) bei $C_0 > 0,5 \%$

In Abb. 4 sind zwei Konzentrationskurven (a) und (b) zu erkennen, die einmal die Konzentrationsverhältnisse einer Lösung bzw. Schmelze von $C_0 < 0,5 \%$, ein andermal von $C_0 > 0,5 \%$ wiedergeben. Je nachdem, ob man sich in erster Linie für die Reinigung des Stoffes A oder aber für die Anreicherung des Stoffes B interessiert, verwendet man im ersten Fall den Stababschnitt S_1-S_2 , im zweiten Fall

den Stababschnitt S_2-S_3 , den wir mit Endvolumen V_E bezeichnen wollen.

Die Trennung dieser beiden Abschnitte läßt sich auf dreierlei Art und Weise durchführen. Zunächst kann man den Erstarrungsvorgang so durchführen, daß man nur bis zum Punkt S_2 erstarren läßt und die überstehende, an Stoff B konzentrierte Lösung bzw. Schmelze abgießt.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Inhalt des Substanzrohres ganz, also bis zum Punkt S_3 , erstarren zu lassen und den Substanzbarren nachträglich an der Stelle S_2 zu zerschneiden.

Als dritte und letzte Möglichkeit haben wir eine Methode entwickelt⁹⁾, bei der man ebenfalls den gesamten Röhrcheninhalt erstarren läßt und nachträglich durch fraktioniertes Aufschmelzen das gewünschte Endvolumen S_2-S_3 entnehmen kann. Im einzelnen wird hierbei so verfahren, daß man das Substanzröhrchen durch eine Halterung schiebt und in ein Kühlbad hängt. Mit einem Föhn läßt sich darauf das über der Halterung befindliche Endvolumen, das vorher genau eingestellt worden ist, auftauen und mit einer Pipette oder Rekord-Spritze entnehmen. Etwa ausgeschiedene Kristalle B an der Oberfläche lassen sich mit einem Spatel oder einer Pinzette abheben.

2.3 Die Verteilungskoeffizienten

2.3.1 Gleichgewichtsverteilungskoeffizient K_0

Die Wirkungsweise des Normalen Erstarrens gründet darauf, daß die beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen während des Erstarrungsvorgangs hinsichtlich ihrer Zusammensetzung Unterschiede aufweisen.

Zur mathematischen Erfassung derartiger Verhältnisse hat sich allgemein die Anwendung des Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten K_0 bewährt. Dieser ist definiert als das Verhältnis der Konzentrationen eines gelösten Stoffes in der festen Phase zu der in der flüssigen Phase:

$$K_0 = C_{\text{fest}} / C_{\text{flüssig}} \quad (\text{Gl. 1}).$$

Die auskristallisierende feste Phase hat demnach die Zusammensetzung

$$C_{\text{fest}} = K_0 \cdot C_{\text{flüssig}} \quad (\text{Gl. 2}),$$

wobei die Konzentration der Beimengung im Kristallinat der Konzentration der flüssigen Phase immer proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor ist in diesem Fall K_0 .

Die Trennung eines binären Stoffsystems ist umso besser, je mehr der K_0 -Wert von 1 abweicht, und wird ganz unmöglich, wenn K_0 den Wert 1 erreicht.

Obige Beziehungen gelten jedoch nur für ein binäres Stoffsystem A und B, bei dem sich beim Abkühlen feste Lösungen

ausscheiden. Bei einem solchen Stoffpaar hingegen, das die reinen Komponenten abscheidet (Abb. 2), ist die Anwendung des K_o -Wertes zumindest für verdünnte Ausgangslösungen von $C_o < 0,5 \%$ illusorisch, da in diesen Fällen immer $C_{\text{fest}} = 0$ wird.

2.3 2 Anreicherungsfaktor K_A

Für den Fall verdünnter Lösungen bzw. Schmelzen, deren Schmelz- und Kristallisationsverhalten in Abb. 2 veranschaulicht ist, haben wir daher den Anreicherungsfaktor K_A definiert⁹⁾, das Verhältnis der Konzentration C_E der Beimengung im Endvolumen zur Konzentration C_o in der Ausgangslösung:

$$K_A = C_E / C_o \quad (\text{Gl. 3}).$$

Bei verdünnten Lösungen bzw. Schmelzen friert beim Normalen Erstarren der reine Stoff A aus, der Konzentrationsverlauf der Beimengung B folgt also in etwa der ausgezogenen Kurve (a) in Abb. 4.

Hier ist in erster Linie das Endvolumen V_E von Bedeutung, das in Abb. 4 der Strecke $S_2 - S_3$ entspricht. Die Anreicherung ist umso besser, je kleiner das Endvolumen V_E ist, auf das der gelöste Stoff B konzentriert wurde. Je größer also der Wert für den Anreicherungsfaktor K_A ist, umso besser ist der erzielte Trenneffekt; er erreicht den Wert 1, wenn keine Trennung durch Normales Erstarren möglich ist.

2.3 3 Effektiver Verteilungskoeffizient K_{eff}

Nicht nur für eutektische Systeme, sondern auch für Mischkristallsysteme ist die Anwendung des Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten K_0 jedoch fragwürdig. Für Systeme, die beim Abkühlen feste Lösungen bilden, ist seine Anwendung nur dann vertretbar, wenn die Diffusion im Kristallinat gleich Null ist, die Konzentration in der Restlösung bzw. Restschmelze homogen ist, der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient konstant bleibt und sich die Dichte der flüssigen Phase während des Normalen Erstarrrens nicht ändert.

In Wirklichkeit ist von den geforderten Voraussetzungen jedoch lediglich die erste erfüllt, da nämlich die Diffusion im Kristallinat tatsächlich vernachlässigbar gering ist. Die Konzentration der angrenzenden flüssigen Phase hingegen ist niemals homogen, da die Diffusionsgeschwindigkeit gegenüber der Kristallisationsgeschwindigkeit immer nur klein ist und daher keine völlige Homogenität gewährleistet. Das ist nur dann der Fall, wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit unendlich klein ist, was sich jedoch praktisch nicht durchführen läßt. Die K_0 -Werte variieren außerdem stark mit der Konzentration und sind nur in verdünnten Lösungen konstant. Schließlich bleibt bei einem Erstarrungsvorgang auch die Dichte der flüssigen Phase nicht konstant.

Die K_0 -Werte stellen daher immer Idealwerte dar, weshalb man besser mit einem realen Verteilungskoeffizienten arbeitet, der die Abweichungen vom Idealzustand berücksichtigt.

Bei konzentrierten Lösungen bzw. Schmelzen, deren Komponenten zur Eutektikumbildung befähigt sind, läßt es sich nicht vermeiden, daß die Verunreinigung B beim Normalen

Erstarren frühzeitig in das Kristallinat des Stoffes A eingebaut wird und so eine Mischkristallbildung der beiden Stoffe vortäuscht (Abb. 19). In diesem Fall entspricht die Konzentrationsverteilung der Beimengung B dem Verlauf der gestrichelten Kurve (b) in Abb. 4.

Der Konzentrationsverlauf eines Substanzbarrens, der dem Normalen Erstarren unterworfen wurde, ist in diesem Fall unter Verwendung eines effektiven Verteilungskoeffizienten K_{eff} nach W.G. PFANN^{3a)} berechenbar:

$$C/C_o = K_{\text{eff}} \cdot (1 - g)^{K_{\text{eff}} - 1} \quad (\text{Gl. 4}).$$

Diese Gleichung gibt die Konzentration C der frisch erstarrten Substanz in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration C_o und dem effektiven Verteilungskoeffizienten K_{eff} wieder, wenn der Bruchteil g der ursprünglichen Substanz erstarrt ist. In logarithmischer Schreibweise lautet die obige Gleichung:

$$\log (C/C_o) = \log K_{\text{eff}} + (K_{\text{eff}} - 1) \cdot \log(1 - g) \quad (\text{Gl. 5})$$

Bei $g = 0$ geht diese Beziehung über in:

$$C/C_o = K_{\text{eff}} \quad (\text{Gl. 6}),$$

wobei sich eine Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung von K_{eff} ergibt.

Der Wert für K_{eff} liegt zwischen K_0 und 1. ($K_{\text{eff}} < 1$) ergibt sich immer dann, wenn der gelöste Stoff B in der flüssigen Phase leichter löslich ist und während des Normalen Erstarrens von der vorrückenden Kristallisationsfront abgestoßen wird. Der umgekehrte Fall liegt bei ($K_{\text{eff}} > 1$) vor. Ist keine Trennung des Stoffpaares möglich, wie es z.B. beim Vorliegen eines Eutektikums der Fall ist, so wird $K_{\text{eff}} = 1$.

Wie weit ein Erstarrungsvorgang von den äußeren Bedingungen des Normalen Erstarrens beeinflußt wird, haben wir in Abschn. 2.5 näher untersucht. Die Abhängigkeit des effektiven Verteilungskoeffizienten K_{eff} von der Kinetik des Erstarrungsvorganges läßt sich aus einer Beziehung von BURTON, PRIM und SLICHTER¹³⁾ entnehmen:

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_0}{K_0 + (1-K_0) \cdot e^{-f\zeta/D}} \quad (\text{Gl. 7}).$$

K_{eff} und K_0 sind bereits bekannt. Der Ausdruck $f\zeta/D$ ist eine dimensionslose Größe und kann als normale Wachstumsgeschwindigkeit betrachtet werden. Sie enthält drei Parameter, die die Größe von K_{eff} bestimmen. f stellt die Kristallisationsgeschwindigkeit dar und entspricht beim Normalen Erstarren der Senkgeschwindigkeit. D ist die Diffusionskonstante des gelösten Stoffes, die meist unbekannt ist, für die meisten Lösungen jedoch in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-4} cm^2/sec liegt. ζ ist die Dicke der sog. Diffusionsschicht.

2.3 4 Die Diffusionsschicht (δ)

Eine besondere Rolle nimmt die Dicke der Diffusionsschicht ein, die sich direkt an der Phasengrenze befindet.

Genauere Werte sind auch hier unbekannt, jedoch dürfte sie nach theoretischen und experimentellen Befunden in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-1} cm liegen. Wegen ihrer grundsätzlichen Bedeutung wollen wir ihr noch einige Beachtung schenken.

In der Diffusionsschicht erfolgt der Transport der Beimengung B ausschließlich durch Diffusion. Daher ist hier eine größere Konzentration an B vorhanden als in der Restlösung bzw. Restschmelze. Wie und in welchem Maße der Einbau von B in der auskristallisierenden festen Phase A erfolgt, hängt von der Dicke der Diffusionsschicht ab. Im Endeffekt hängt also der Konzentrationsverlauf des erstarrten Substanzbarrens von den Konzentrationsverhältnissen in der Diffusionsschicht ab. Die Dicke der Diffusionsschicht wiederum wird in starkem Maße von den Erstarrungsbedingungen beeinflusst.

In Abb. 5 sind die Konzentrationsverhältnisse des gelösten Stoffes B an der Phasengrenze nach BURTON und SLICHTER schematisch dargestellt. Auf der Abszisse ist die Entfernung von der Phasengrenze dargestellt, auf der Ordinate ist die Konzentration des gelösten Stoffes B aufgetragen. Diese ist gemäß der Voraussetzung ($K_{\text{eff}} < 1$) im Kristall mit C_{fest} kleiner, da sich der gelöste Stoff in der flüssigen Phase leichter löst und daher von dem voranwachsenden Kristall abgestoßen wird.

Nur für den Fall, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit gleich Null ist, wird die Konzentration von B unmittelbar an der Phasengrenze den Wert C' annehmen. C' entspricht der Konzentration der flüssigen Phase, die in diesem Fall

völlig homogen ist, was durch die gestrichelte Linie angedeutet wird. in Wirklichkeit ist bei definierter Kristallisationsgeschwindigkeit die Konzentration des von der voranrückenden Kristallfront abgestoßenen Stoffes B in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze gleich C'' und damit größer als in der Restflüssigkeit; es kommt also zur Ausbildung eines Konzentrationsgefälles.

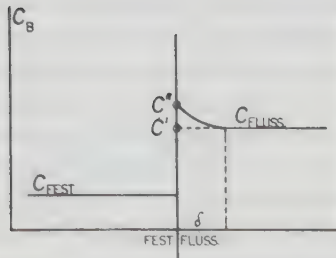


Abb. 5

Schematische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse eines gelösten Stoffes B an der Phasengrenze während des Normalen Erstarrens bei ($K_{eff} < 1$)

Von besonderer Bedeutung ist die in der flüssigen Phase unmittelbar an die Phasengrenze angrenzende Diffusionsschicht, deren Dicke mit δ bezeichnet wird und in der für den Stofftransport die Diffusion maßgeblich ist.

Letztlich entscheidend für einen guten Trenneffekt ist eine möglichst schmale Diffusionschicht. Wie die Dicke der Diffusionschicht von den äußeren Erstarrungsbedingungen abhängt und wie sie beeinflusst werden kann, haben wir im späteren Abschn. 2.5 näher untersucht.

2.4 Bau der Erstarrungsapparaturen

Zur Reinigung von Substanzen, deren Schmelzpunkte hoch über Raumtemperatur liegen müssen, ist von SCHWAB und WICHERS⁶⁾ eine Apparatur entwickelt worden. Die Autoren verzichten hierbei auf eine besondere Kühlung der zu erstarrenden Substanz, indem sie den Substanzbehälter einfach aus einem Ofen, der die Schmelze flüssig hält, in den freien Raum sinken lassen und auf diese Weise die Substanz zum Kristallisieren bringen. Eine Durchmischung der Schmelze wird hierbei nicht durchgeführt, so daß der Stofftransport nur durch Diffusion und Konvektion erfolgen kann, wobei man von vornherein nicht mit idealen Trenneffekten zu rechnen hat. Darüber hinaus ist es unmöglich, mit dieser Konstruktion flüssige Substanzen zu erstarren.

In einer von MATTHEWS und GOGGESHALL⁸⁾ konstruierten Erstarrungsapparatur, deren Wirksamkeit die Autoren durch die Reinigung von Benzol nachweisen konnten, können Flüssigkeiten erstarrt werden.

Unabhängig von dieser Arbeitsgruppe haben wir drei Apparatetypen sowohl für den Mikro-⁹⁾ als auch den Makromaßstab entwickelt, deren grundsätzlicher Aufbau dem Längsschnitt in Abb. 6 entspricht. Die Apparaturen bestehen im wesentlichen aus drei Teilen:

1. Kühlanlage
2. Rührwerk
3. Senkvorrichtung

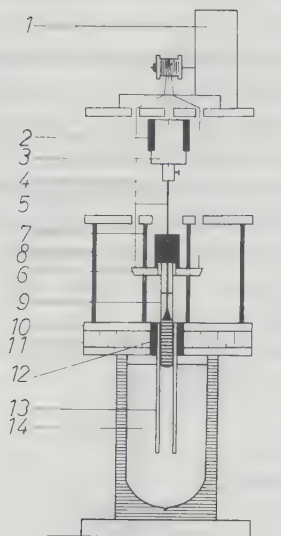


Abb. 6

Längsschnitt der Erstarrungsapparatur

- 1 Wecker
- 2 Aufhängung des Elektromotors
- 3 Regelbarer Elektromotor
- 4 Aufhängung der Senkvorrichtung
- 5 Rührerwelle
- 6 Haltescheibe mit Bohrung für das Substanzrohr
- 7 Führungsstäbe
- 8 Stativstäbe
- 9 Substanzrohr
- 10 Kunstharzplatten zur Halterung der Stativstäbe
- 11 Corblanit-Isolierung
- 12 Abdichtung
- 13 Kupferrohr
- 14 Dewargefäß

2.4 1 Die Kühlanlage

Als Kühlanlage kann man sich eines Kühlthermostaten bedienen, der mittels Umpumpen von Kühlsole das Kupferrohr (13) kühlt, in das hinein das Substanzrohr (9) aus Glas oder Kunststoff mit der zu erstarrenden Lösung bzw. Schmelze sinkt. Vorteilhafter verwendet man jedoch ein Dewargefäß mit Kältemischung (14), in welches das Kupferrohr eintaucht. Neben der Gewährleistung einer scharfen Phasengrenze hat das Kupferrohr noch die Aufgabe, das Substanzrohr störungsfrei absinken zu lassen.

Als Kältemischung haben sich je nach gewünschter Temperatureinstellung bewährt:

1. Eisbrocken
2. Eis/Kochsalz
3. Trockeneis
4. Methanol/Trockeneis
5. Flüssige Luft

Um beim Arbeiten mit flüssiger Luft die Apparatur vor lästigem Anreifen der Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird zwischen die Kunstharz- bzw. Holzplatten (10), die zur Halterung der Führungs- (7) und Stativstäbe (8) dienen, eine Corblanit-Isolierung (11) geschoben und die gesamte Apparatur in einem geräumigen Exsikkator oder einem dicht schließenden Kasten (Abb. 11) untergebracht.

2.4 2 Das Rührwerk

Wie später noch näher erläutert wird, ist die gute Durchmischung der flüssigen Phase eine unabdingbare Forderung

für einen guten Trenneffekt. Am einfachsten erreicht man dies durch Röhren mit einem Rührer aus V2A-Stahl, Glas oder Kunststoff (5), der mit der Achse eines regelbaren Elektromotors (3) verbunden ist und derart justiert wird, daß sein unteres Ende sich möglichst nahe der Phasengrenze befindet.

2.4 3 Die Senkvorrichtung

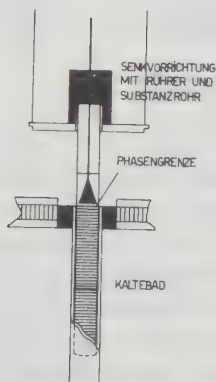


Abb. 7

Schematische Abbildung zur Ausbildung der Phasengrenze

Die Senkvorrichtung besteht aus einer Haltescheibe (6) mit einer Bohrung zur Aufnahme des Substanzrohres (9) sowie drei Schnüren (4), durch die die Haltescheibe mit der Achse eines stabilen Weckers (1) oder eines stufenlos regelbaren Motors verbunden ist. In dem Maße, wie sich die Schnüre

von der Achse abwickeln, sinkt das Substanzrohr in das Kupferrohr. Bei nicht zu hohen Werten ist die Senkgeschwindigkeit mit der Kristallisationsgeschwindigkeit der zu erstarrenden Substanz identisch.

Im Verlauf des Normalen Erstarrens schiebt das Kristallisationsrohr durch das fortschreitende Einsinken des Substanzrohres den gelösten Stoff an der Phasengrenze vor sich her und dringt immer weiter in die Restlösung bzw. Restschmelze vor. Die Beimengung wird hierdurch in der flüssigen Phase zunehmend konzentriert, bis zum Schluß ein Zustand erreicht ist, der etwa dem in Abb. 7 entspricht.

2.4 4 Verschiedene Apparatetypen

Nach dem Konstruktionsprinzip in Abb. 6 haben wir drei Apparatetypen entwickelt (Abb. 8 bis 10), die auf verschiedene Mengen von 250 ml bis 0,1 ml abgestimmt sind. Eine Variation bei ein und derselben Apparatur ist außerdem so möglich, daß man die Durchmesser der Kupferrohre variiert und auf diese Weise schmalere oder breitere Substanzrohre verwenden kann, entsprechend einer kleineren oder größeren Menge zu beschickenden Materials. Die verschiedenen Kupferrohre lassen sich leicht nach Art einer Korkbohrer-Kombination ineinanderschieben und können auf diese Weise jedes gewünschte Substanzrohr aufnehmen.

In Abb. 11 ist die vervollkommnete Form einer Erstarrungsapparatur mit Gehäuse zu erkennen. Sie bietet in dieser Ausführung sowohl Schutz vor radioaktiver Strahlung beim Arbeiten mit radioaktiven Substanzen als auch eine Möglichkeit, beim Durchführen der Versuche unter Schutzgas das Anreifen der Apparatur bei Kühlung mit flüssiger Luft zu verhindern.



Abb. 8
Typ I
Apparatur für
250 bis 10 ml

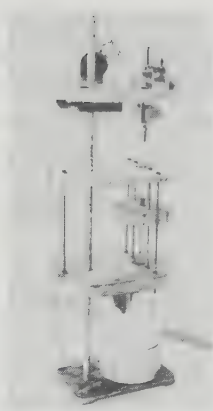
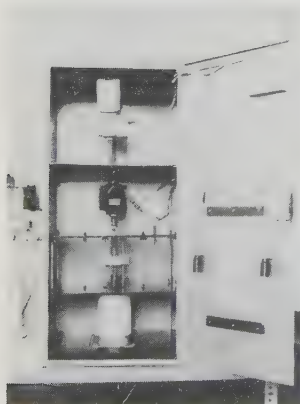


Abb. 9
Typ II
Apparatur für
10 bis 1 ml



Abb. 10
Typ III
Apparatur für
1 bis 0,1 ml



Innenansicht



Außenansicht

Abb. 11
Erstarrungsapparatur

Mit diesen Apparaturen konnten wir Verbindungen dem Normalen Erstarren unterwerfen, deren Schmelzpunkte zwischen -117° (Äthylalkohol) und $+728^{\circ}\text{C}$ (Kaliumbromid) liegen. Bei hochschmelzenden Verbindungen muß natürlich noch eine zusätzliche Heizung verwendet werden, wie sie in Abb. 12 zu sehen ist.

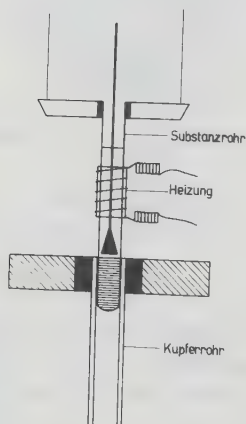


Abb. 12

Schematische Abbildung der Versuchsanordnung zum Normalen
Erstarren fester Verbindungen

2.5 Einfluß der experimentellen Erstarrungs- bedingungen auf den Trenneffekt

2.5 1 Einfluß der Kühlbadtemperatur

Die Kristallisation stellt im Gegensatz zum umgekehrten Vorgang, dem Schmelzen, den Übergang von einem niederen in einen höheren Ordnungszustand dar und verläuft daher gehemmt. Diese Hemmung kann nur durch eine geeignete Kühlbadtemperatur zur Bildung von Primärkeimen aufgehoben werden. So ist beim Normalen Erstarren der erste Schritt immer das Züchten eines Primärkeimes, von dem aus dann die weitere Kristallisation erfolgt. Nachdem man die Bildung einer definierten Phasengrenze abgewartet hat, wird die Senkvorrichtung in Gang gesetzt, und der eigentliche Erstarrungsvorgang kann beginnen, während die Rührgeschwindigkeit auf die gewünschte Tourenzahl erhöht wird.

Nach TAMANN¹⁴⁾ liegt das Maximum der spontanen Keimbildung etwa 60 bis 130° C unter dem Schmelzpunkt der betreffenden Substanz. Nach unseren Erfahrungen reicht jedoch eine Temperaturdifferenz von -20° C aus, um die nötigen Primärkeime zu erhalten. Beim Normalen Erstarren ist eine solche Temperatur zu wählen, die niedrig genug ist, die auftretende Kristallisationswärme möglichst schnell abzuführen. Diese Temperatur richtet sich sowohl nach dem Erstarrungspunkt der betreffenden Substanz als auch nach der Menge des Materials. So hat sich bei unseren Versuchen durchweg eine Temperatur von 20° bis 80° C unterhalb des Erstarrungspunktes der betreffenden Substanz als brauchbar erwiesen. Dieses Temperaturintervall stimmt mit dem Temperaturintervall überein, das von TAMANN als Temperatur für die maximale

Kristallisationsgeschwindigkeit angesehen wird. Innerhalb dieses Intervalls haben wir keinen Einfluß der Kühlbadtemperatur auf den Trenneffekt feststellen können.

Mit dem m-Derivat des Kresols haben wir hingegen eine Substanz erstarrt, die einen großen Kristallisationsverzug aufweist. Bei solchen Substanzen ist es zweckmäßig, in unterkühltem Zustand einen Impfkern einzubringen. Beim Fehlen eines solchen kann man auch eine isomorphe Substanz verwenden, im Falle von m-Kresol z.B. Phenol. Im allgemeinen setzen nichtisomorphe Verunreinigungen die Zahl der Primärkerne und die Kristallisationsgeschwindigkeit empfindlich herab.

Die Wahl einer differenzierten Kühlbadtemperatur ist jedoch dann angezeigt, wenn man aus einem Gemisch die instabile Modifikation züchten möchte. WEYGAND¹⁵⁾ konnte nämlich zeigen, daß bei einem Stoff, der mehrere Modifikationen ausbildet, das Maximum der Zahl der Primärkerne bei der instabilen, niedriger schmelzenden Modifikation bei einer geringeren Unterkühlung liegt als bei der stabilen Form. Es ist leicht einzusehen, daß hier durch Vorgabe einer größeren oder geringeren Unterkühlung die stabile bzw. instabile Form bevorzugt auskristallisiert.

Von einiger Bedeutung ist die Wahl der richtigen Kühlbadtemperatur dann, wenn Einkristalle gezüchtet werden sollen, die auch auf organischem Gebiet zunehmend an Bedeutung gewinnen (Kristallzähler). Nach unseren Beobachtungen scheint die Einkristallbildung dann begünstigt zu sein, wenn die Kühlbadtemperatur nur wenig unter dem Erstarrungspunkt liegt. Dies hat seinen Grund darin, daß von Keimen verschiedener Größe in diesem sog. Überlöslichkeitsgebiet nur ein solcher Kristall Impfwirkung ausübt, der die kritische Keimgröße überschritten hat.

In diesem metastabilen Gebiet treten Spontankeime kaum auf, da die kleineren Kristalle, die energiereicher und daher leichter löslich sind, keine Primärkeime bilden können. Stattdessen wachsen sie an dem größeren Kristall auf und verhindern auf diese Weise die Bildung eines unklaren Kristalls. Zum Schluß soll jedoch noch darauf hingewiesen werden, daß große Senkgeschwindigkeiten und hohe Verunreinigungen der Einkristallbildung abträglich sind.

2.5 2 Diffusionseinflüsse

2.5 21 Die Viskosität der flüssigen Phase

Von großer Bedeutung für einen günstigen Trenneffekt ist die Viskosität der flüssigen Phase. Im Fall von Glykol, Methylalkohol, Äthylalkohol und Diäthyläther war diese besonders in der Nähe der Phasengrenze so groß, daß keine ideale Durchmischung mehr erreicht wurde und somit in diesen Lösungsmitteln keine Anreicherungen durchgeführt werden konnten.

Als weiteres kommt hinzu, daß besonders Glykol und Äthylalkohol nicht wohlkristallin erstarren, was auf die Bildung von Übermolekülen mit starker Wasserstoffbrücken-Assoziation zurückzuführen ist. Derartige Übermoleküle sind zur Kristallbildung jedoch ungeeignet.

Außerdem sind diese Substanzen mehr oder weniger hygroskopisch, so daß hier wie auch bei der Essigsäure ein Mehrstoffs-system vorliegt, wodurch eine weitere Komplizierung der Verhältnisse erfolgt. Am Beispiel des Systems Essigsäure/Methylenblau konnten wir nämlich zeigen, daß hier keine Anreicherung erfolgt.

2.5 22 Die Rührgeschwindigkeit

Immer wieder hat sich gezeigt, daß bei definierter Senkgeschwindigkeit Diffusion und Konvektion in der flüssigen Phase nicht ausreichen, einen frühzeitigen Einbau des gelösten Stoffes in das Kristallinat zu verhindern. Während nämlich in unserem Gedankenversuch im Verlaufe des Normalen Erstarrens bevorzugt Stoff A auskristallisiert, wird die flüssige Phase in der Nähe der Phasengrenze an A verarmen, an B jedoch angereichert. Bei einer Senkgeschwindigkeit, die größer ist als die Diffusionsgeschwindigkeit, läßt es sich daher nicht vermeiden, daß auch Stoff B mit auskristallisiert. So muß man von außen für eine gute Durchmischung der flüssigen Phase sorgen, wodurch der Konzentrationsausgleich stattfindet und die unerwünschte Konzentrierung des Stoffes B an der Phasengrenze vermieden wird.

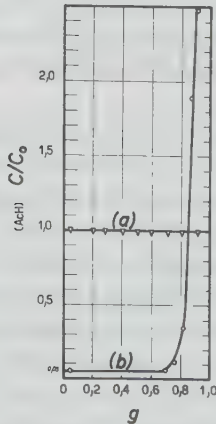


Abb. 13

Normales Erstarren einer wäßrigen Essigsäurelösung

- (a) ohne Durchmischung
- (b) unter Rühren

Aus Abb. 13 ist unschwer zu erkennen, wie sehr ein guter Trenneffekt von der Durchmischung der flüssigen Phase abhängig ist. Bei diesem Versuch wurden 10 ml einer 0,7%igen wäßrigen Essigsäurelösung mit einer Senkgeschwindigkeit von 2 cm/h erstarrt. Während der Erstarrungsvorgang einmal ohne Durchmischung durchgeführt wurde und keine Konzentrationsänderung am erstarrten Stab festzustellen ist (a), kann im zweiten Fall bei intensivem Rühren von 2200 U/min eine augenfällige Anreicherung erzielt werden (b). Der effektive Verteilungskoeffizient beträgt in diesem Fall $K_{\text{eff}} = 0,05$. In den ersten zwei Dritteln des Substanzbarrens liegt also fast reines Wasser vor, im letzten Drittel hingegen die Essigsäure in konzentrierter Form.

Außer einem Konzentrationsausgleich in der flüssigen Phase wird durch das Rühren ohne Zweifel auch eine Verkleinerung der Diffusionsschicht erreicht. Durch diesen zweifachen Effekt ist es zu erklären, daß bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten die in Abb. 14 schematisch dargestellten Anreicherungen erzielt werden.

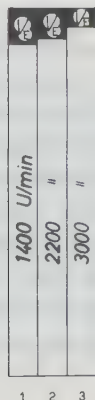


Abb. 14

Anreicherungseffekt an einer 0,1%igen wäßrigen KMnO_4 -Lsg. bei drei Rührgeschwindigkeiten

Als Testlösung diente eine 0,1%ige wäßrige Kaliumpermanganat-Lösung, die bei drei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten von 1400, 2200 und 3000 U/min durch Normales Erstarren angereichert wurde. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Es ist deutlich zu erkennen (Abb. 13), wie mit steigender Rührgeschwindigkeit das Endvolumen V_E von 0,089 ml auf 0,075 und 0,045 ml abnimmt, damit aber umgekehrt der Anreicherungsfaktor K_A von 11 über 13 auf 22 ansteigt.

Tab. 1

Nr.	C_o (%)	Rührgeschw. (U/min)	V_E (ml)	C_E (%)	K_A
1	0,1	1400	0,089	1,1	11
2	0,1	2200	0,075	1,3	13
3	0,1	3000	0,045	2,2	22

2.5 23 Der Rohrdurchmesser

Bei größeren Substanzmengen entsprechend der Verwendung größerer Substanzrohre sieht man sich veränderten Problemen der Wärmekapazität und der Diffusion gegenüber. Dem ersten Problem begegneten wir durch niedere Kältebadtemperaturen, wodurch die größeren Kristallisationswärmen leichter abgeführt wurden. Zur Lösung des zweiten Problems mußten wir neben kleineren Senkgeschwindigkeiten höhere Rührgeschwindigkeiten wählen, um den gleichen Trenneffekt wie in kleinen Substanzrohren zu erzielen.

Mit einer 0,1%igen wäßrigen Kaliumpermanganat-Testlösung konnten wir den Einfluß zweier verschiedener Rohrdurchmesser auf den Anreicherungsfaktor zeigen (Tab. 2). Nach den erhaltenen Ergebnissen hängt der resultierende Trenneffekt eindeutig von der durch Röhren erzielten effektiven Diffusion und damit vom Rohrdurchmesser ab. So beträgt bei einem Rohrdurchmesser von 5 mm der Anreicherungsfaktor $K_A = 22$, während er bei einem größeren Durchmesser von 16 mm auf $K_A = 7$ absinkt. Dies muß man immer dann beachten, wenn man aus größeren Mengen anreichern will. Dieser Effekt läßt sich jedoch durch größere Rührgeschwindigkeit und geringere Senkgeschwindigkeit zum Teil wieder ausgleichen.

Tab. 2

Nr.	C_o (%)	Rohrdurchm. (mm)	Apparatur (Typ)	C_E (%)	K_A
1	0,1	5	III	2,2	22
2	0,1	16	I	0,7	7

Die Erklärung hierfür ist, daß im größeren Substanzrohr bei größeren Diffusionswegen die Durchmischung bei gleicher Rührgeschwindigkeit nicht so wirkungsvoll ist wie im kleinen Raum. Außerdem wird natürlich bei Vergrößerung des Rohrdurchmessers auch die Phasengrenze breiter und mit ihr die Diffusionsschicht. Es bedarf keiner weiteren Erläuterung mehr, daß dies auf eine Verschlechterung der Diffusionsverhältnisse an der Phasengrenze hinausläuft.

Wie die Diffusionsschicht δ vom Rohrdurchmesser abhängt, läßt sich anhand einer empirischen Beziehung zeigen, die von PFANN^{3b)} für Strömungsversuche angegeben wird:

$$\delta = 58 d/R^{-7/8} \quad (Gl. 8)$$

In dieser Gleichung ist δ die Schichtdicke des sublaminaeren Films im Innern des Rohres, durch das in turbulenter Strömung eine Flüssigkeit fließt. d ist Rohrdurchmesser und R die Reynoldssche Zahl.

Diese Beziehung ist bereits durch viele Versuche bestätigt worden. PFANN schließt die Möglichkeit nicht aus, daß das δ in dieser Gleichung mit dem δ unserer Diffusionsschicht identisch ist. In diesem Fall hätten wir eine Beziehung zwischen der Dicke der Diffusionsschicht δ und dem Rohrdurchmesser, derzufolge mit zunehmendem Rohrdurchmesser auch die Diffusionsschicht dicker wird, was ja auf einen schlechteren Trenneffekt hinausläuft.

2.5 24 Form und Justierung des Rührers

Während bei kleineren Rohrdurchmessern die Form des Rührers keine Rolle spielt, haben wir bei größeren Durchmessern dagegen eine unterschiedliche Wirkung festgestellt. Der Grund besteht in der verschiedenartigen Wirbelbildung der einzelnen Rührertypen, wodurch die Phasengrenze in einigen Fällen statt einer horizontalen, geraden Form eine trichterförmige Gestalt erhält, so daß sich der gelöste Stoff gern an der Spitze dieses Trichters in das Kristallinat einbaut.

Eine Trichterform ist außerdem auch nicht für das Endvolumen erwünscht, da bei der Abtrennung des Endvolumens

auch das an den Wandungen befindliche reine Lösungsmittel mit entfernt wird, so daß der konzentrierte Stoff wieder verdünnt und das Endvolumen unnötig vergrößert wird, was auf einen schlechteren Trenneffekt hinausläuft.

Wir haben daher einige Rührerformen auf ihre Anreicherungswirkung an einer 0,01%igen wäßrigen Kaliumpermanganat-Lösung geprüft. Die Ergebnisse der einzelnen Anreicherungen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Hierbei hat sich die beste Trennwirkung bei einem Zylinderrührer mit Spitze herausgestellt, dessen Anwendung sich auch bei vielen anderen Versuchen als sehr brauchbar erwies.

Tab. 3

Nr.	Form des Rührers	V_E (ml)	K_A
1	Schraube	7,6	5,3
2	Glocke	6,0	6,7
3	Spaten	6,0	6,7
4	Spaten mit Spitze	5,0	8,0
5	Zylinder	3,6	11,1
6	Zylinder mit Spitze	3,4	11,8

Die Justierung des Rührers erfolgte im allgemeinen immer so, daß er sich möglichst nahe der Phasengrenze befindet. Eine Feinregulierung läßt sich während des Erstarrungsvorgangs durchführen. Beim Züchten von Einkristallen empfiehlt es sich jedoch nicht, den Rührer direkt auf der Phasengrenze laufen zu lassen.

2.6 3 Einfluß der Senkgeschwindigkeit

Wie leicht einzusehen ist, läßt sich ein Erstarrungsvorgang nicht mit jeder beliebigen Geschwindigkeit durchführen. Am Beispiel einer 1,0%igen wäßrigen Ammoniak-Lösung resultierten bei drei Senkgeschwindigkeiten drei verschiedene K_{eff} -Werte (Abb. 15). Während der effektive Verteilungskoeffizient K_{eff} für diese Lösung bei einer Senkgeschwindigkeit von 11 cm/h gleich 0,41 ist, kann er bei niederen Senkgeschwindigkeiten von 5 cm/h und 2 cm/h auf 0,14 und schließlich auf 0,05 verbessert werden.

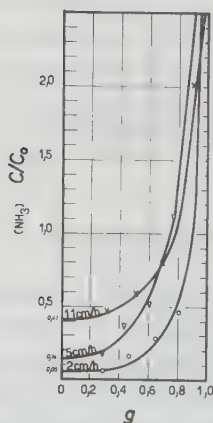


Abb. 15
Konzentrationsverlauf einer
1,0%igen wäßrigen NH_3 -Lösung
nach einmaligem Normalen Er-
starren bei drei Senkgeschwin-
digkeiten

Den Einfluß der Senkgeschwindigkeit konnten wir außerdem an Kaliumpermanganat-Lösungen verschiedener Ausgangskonzentrationen sichtbar machen (Abb. 16). Die Anreicherungen wurden in Glasrohren von 16 mm bei drei Ausgangskonzentrationen

von 0,5 %, 0,1 % und 0,05 % mit verschiedenen Senkgeschwindigkeiten durchgeführt und die resultierenden Anreicherungs-faktoren K_A in Abhängigkeit von der jeweiligen Senkgeschwindigkeit graphisch aufgetragen.

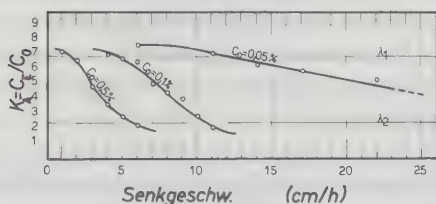


Abb. 16

Anreicherungs-faktor K_A von drei wäßrigen $KMnO_4$ -Lösungen bei verschiedenen Senkgeschwindigkeiten

Hierbei zeigt sich, daß bei den drei betrachteten Konzentrationen zunächst ein Bereich existiert, in dem sich der Anreicherungs-faktor K_A bei Änderung der Senkgeschwindigkeit nur wenig ändert, was durch die horizontalen Verläufe der einzelnen Kurven oberhalb der Geraden λ_1 zum Ausdruck kommt. Der Anreicherungs-faktor besitzt hier zunächst einen gewissen Sättigungsbereich. Bei steigender Senkgeschwindigkeit erreicht er dann zwischen λ_1 und λ_2 ein Übergangsgebiet, in dem bereits eine geringfügige Änderung der Senkgeschwindigkeit eine erhebliche Beeinflussung des Anreicherungs-faktors zur Folge hat. Dies kommt durch den steilen Verlauf der einzelnen Kurven zum Ausdruck, wobei der

Übergangsbereich mit steigender Verdünnung immer breiter und der Verlauf der Kurven zunehmend flacher wird. Bei noch höheren Senkgeschwindigkeiten schließlich findet überhaupt keine Anreicherung mehr statt; der Anreicherungs-faktor nähert sich asymptotisch dem Wert 1, was durch die Kurvenzüge unterhalb λ_2 zum Ausdruck kommt. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß die Kristallisationsgeschwindigkeit gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit hier so groß geworden ist, daß auch bei guter Durchmischung von 5400 U/min der gelöste Stoff nicht mehr schnell genug von der Phasengrenze wegtransportiert werden kann und daher schon kurz nach Beginn des Normalen Erstarrens in das Kristallinat eingebaut wird.

Der Einfluß der Senkgeschwindigkeit läßt sich mit Gl. 7 mathematisch deuten.

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_0}{K_0 + (1-K_0) \cdot e^{-f\delta/D}} \quad (\text{Gl. 7})$$

In dieser Beziehung geht die Senkgeschwindigkeit als Kristallisationsgeschwindigkeit f ein. So wird bei kleinerer Kristallisationsgeschwindigkeit f auch der zweite Summand vom Quotienten kleiner. Das bedeutet aber, daß sich der effektive Verteilungskoeffizient K_{eff} immer mehr dem Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten K_0 nähert, um bei $f = 0$ in diesen überzugehen, da der Ausdruck $e^{-f\delta/D}$ dann gleich 1 wird. In diesem Fall erzielen wir den bestmöglichen Trenneffekt.

Von praktischer Bedeutung ist die Kenntnis eines Diagramms nach Abb. 16 dann, wenn die ungefähre Ausgangskonzentration einer Lösung oder Schmelze bekannt ist. In diesem Fall läßt sich der Betriebspunkt für die Senkgeschwindigkeit

gerau vorgeben, wodurch man sehr zeitsparend arbeiten kann. Es kommt hierbei eine solche Senkgeschwindigkeit in Betracht, die bei maximaler Geschwindigkeit noch eine optimale Anreicherung gewährleistet. Der Betriebspunkt ist im Diagramm dort zu finden, wo die betreffenden Kurven die Horizontale λ_1 schneiden. Diese Linie grenzt das Gebiet einer guten Anreicherung ab.

Hiernach ergibt sich für eine 0,5%ige Ausgangslösung eine praktische Senkgeschwindigkeit von 2 cm/h, für eine 0,1%ige Lösung eine Geschwindigkeit von 5 cm/h und für eine 0,05%ige Lösung eine solche von 12 cm/h.

Wie wir bereits erwähnten, ist der Trenneffekt auch eine Funktion des Rohrdurchmessers. Allgemein kann man in dem betrachteten Versuch bei kleinerem Rohrdurchmesser ohne Bedenken höhere Senkgeschwindigkeiten anwenden, während man bei größerem Durchmesser die Senkgeschwindigkeiten tunlichst drosselt.

2.6 4 Einfluß der Ausgangskonzentration

Der Trenneffekt wird schließlich auch noch von der Ausgangskonzentration beeinflusst. Bei Erhöhung der Beimengung wird der Konzentrationsausgleich bei konstanter Durchmischung immer schwieriger, da das Konzentrationsbedingte Gleichgewicht an der Phasengrenze immer längere Zeit zu seiner Einstellung benötigt. Außerdem vergrößert sich mit steigender Konzentration die Diffusionsschicht und verschlechtert auf diese Weise den Trenneffekt.

Dies konnten wir durch Anreicherungen an drei verschiedenen konzentrierten wäßrigen Lösungen von Rhodamin B beweisen (Tab. 4), die mit 6 cm/h in einem Rohr von 5 mm bei einer

Rührgeschwindigkeit von 2200 U/min dem Normalen Erstarren unterworfen wurden. Es ist augenfällig, wie mit steigender Verdünnung von 0,1 %, 0,01 % und 0,001 % der Farbstoff auf ein immer kleineres Endvolumen V_E konzentriert wird und damit der Anreicherungsfaktor K_A von 6,7 auf 13,4 und 22,3 ansteigt.

Tab. 4

Nr.	C_o (%)	V_E (ml)	C_E (%)	K_A
1	0,1	0,149	0,670	6,7
2	0,01	0,075	0,134	13,4
3	0,001	0,045	0,022	22,3

Außerdem haben wir noch eine wäßrige Kaliumpermanganat-Lösung bei drei verschiedenen Ausgangskonzentrationen von 0,1 %, 0,01 % und 0,001 % in einem Rohr von 12 mm bei einer Senkgeschwindigkeit von 6 cm/h und einer Rührgeschwindigkeit von 1100 U/min getestet. Die erhaltenen Anreicherungsfaktoren sind wie vorher in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration aufgezeichnet (Tab. 5). Mit steigender Verdünnung erhöht sich der Anreicherungsfaktor K_A in dieser Versuchsreihe von 4,5 auf 9,5 und 25,4.

Tab. 5

Nr.	C_0 (%)	V_{tr} (ml)	C_E (%)	K_A
1	0,1	2,013	0,447	4,5
2	0,01	0,947	0,095	9,5
3	0,001	0,355	0,025	25,4

Auch bei größeren Beimengungen konnten wir den Einfluß der Ausgangskonzentration auf den Trenneffekt nachweisen, indem wir drei verschieden konzentrierte wäßrige Essigsäure-Lösungen von 9,1 %, 4,5 % und 0,7 % in einem Rohr von 12 mm bei einer Rührgeschwindigkeit von 2200 U/min mit 2 cm/h normal erstarren ließen. Die resultierenden Konzentrationsverläufe haben wir diesmal als Verhältnis von C/C_0 gegen g aufgetragen (Abb. 17).

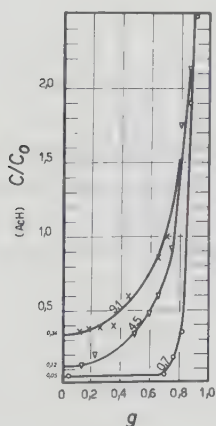


Abb. 17

Konzentrationsverlauf wäßriger Essigsäure-Lösungen nach einmaligem Normalen Erstarren bei drei Ausgangskonzentrationen

Wie wir dem Diagramm entnehmen können, nimmt der effektive Verteilungskoeffizient K_{eff} für die drei Ausgangskonzentrationen bei steigender Verdünnung von 0,34 über 0,12 auf 0,05 ab. K_{eff} weicht also immer mehr von 1 ab, das bedeutet aber, daß der Trenneffekt zunehmend besser wird. Es zeigt sich also auch hier die bereits bei geringeren Beimengungen gemachte Erscheinung, daß sich der Trenneffekt mit steigender Verdünnung verbessert.

In der gleichen Richtung liegen die Ergebnisse, die wir durch Normales Erstarren von drei verschiedenen konzentrierten wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösungen von 29,1 %, 3,7 % und 1,5 % erhielten. Diese ließen wir in einem Glasrohr von 5 mm mit 6 cm/h normal erstarren, wobei die Rührgeschwindigkeit 1800 U/min betrug, und trugen das Verhältnis C/C_0 in Abhängigkeit von g graphisch auf (Abb. 18).

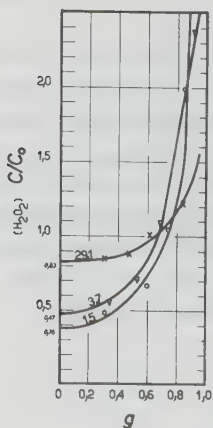


Abb. 18

Konzentrationsverlauf wäßriger H_2O_2 -Lösungen nach einmaligem Normalem Erstarren bei drei Ausgangskonzentrationen

Bei fallender Ausgangskonzentration betragen in diesem Falle die entsprechenden effektiven Verteilungskoeffizienten 0,83, 0,47 und 0,38.

Wie im vorhergehenden Abschnitt bereits erläutert wurde, läßt man bei höheren Ausgangskonzentrationen die Lösung bzw. Schmelze zweckmäßig mit einer niederen Senkgeschwindigkeit erstarren. Da im Verlauf des Normalen Erstarrens der Anteil der Verunreinigung in der flüssigen Phase bei ($K_{\text{eff}} < 1$) im Anfang immer geringer ist als am Ende, wählt man zur Verringerung des Zeitaufwandes anfangs am besten eine solche Senkgeschwindigkeit, die niedriger ist als gegen Ende des Versuches.

Hierbei ergibt sich zwangsläufig, daß man ein Stoffgemisch umso öfter normal erstarren muß, je größer die Menge der Verunreinigung ist. Wir haben vier verschieden konzentrierte wäßrige Essigsäure-Lösungen von 9,1 %, 5,3 %, 2,2 % und 0,5 % dem Normalen Erstarren unterworfen und die im ersten Drittel des Substanzbarrens erzielten Konzentrationen in einem Diagramm graphisch aufgetragen (Abb. 19).

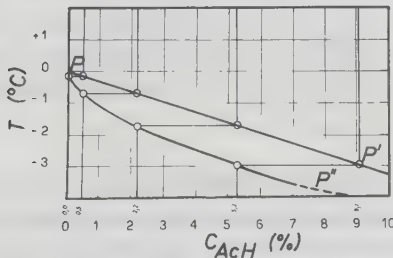


Abb. 19

Graphische Darstellung der Konzentrationsunterschiede einer gelösten Beimengung zwischen fester und flüssiger Phase

Wenn wir die Essigsäure, ausgehend von einer 9,1%igen Lösung, konzentrieren wollen, so ergibt diese nach einmaligem Normales Erstarren in einem Rohr von 12 mm bei einer Rührgeschwindigkeit von 2200 U/min und einer Senkgeschwindigkeit von 2 cm/h im ersten Drittel des Substanzbarrens eine Lösung, die immer noch 5,3 % Essigsäure enthält.

Unterwirft man diese 5,3%ige Lösung ihrerseits dem Normalen Erstarren, so erhält man eine 2,2%ige Essigsäure-Lösung, die beim erneuten Normalen Erstarren eine 0,5%ige Lösung ergibt.

Erst diese liefert nach dem Normalen Erstarren in den ersten zwei Dritteln des Substanzbarrens reines Wasser, d.h. also, daß bei einer 9,1%igen Ausgangslösung viermaliges Normales Erstarren notwendig ist, um die Essigsäure aus dem Gemisch herauszureinigen.

Ist also bei einem Substanzgemisch, das durch Normales Erstarren getrennt werden soll, die ungefähre Ausgangskonzentration bekannt, so läßt sich von vornherein abschätzen, wieviele Male das Normale Erstarren wiederholt werden muß, um zu einer reinen Komponente zu gelangen. In diesem Fall sind bei einer 9,1%igen Ausgangslösung vier Schritte erforderlich. Bei einer 5,3%igen Lösung sind es drei Schritte, bei einer 2,2%igen Lösung sind es nur noch zwei und bei einer 0,5%igen Lösung schließlich genügt bereits das einmalige Normale Erstarren zur völligen Reinigung des Wassers.

Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang noch die Tatsache, daß besonders bei hohen Ausgangskonzentrationen die Primärkeime infolge der anfangs geringen Rührgeschwindigkeit stärker verunreinigt sind als das unmittelbar nachfolgende Kristallisat, das bei höheren Rührgeschwindigkeiten gezüchtet worden ist. Bei höheren Ausgangskonzentrationen empfiehlt es sich daher manchmal, das Anfangskristallisat abzutrennen. Um den Substanzverlust hierbei möglichst

klein zu halten, wählt man für das Substanzrohr am besten eine solche Form, die zu Beginn möglichst schmal ist; bei Glasrohren also zweckmäßig eine Kapillare am Boden der Substanzrohre.

Aus den in diesem Abschnitt durchgeführten Versuchen hat sich ergeben, daß das Normale Erstarren bei einmaliger Durchführung nur bei solchen Substanzgemischen gleich zu einem reinen Stoff führt, die die Verunreinigung in großer Verdünnung enthalten.

Wir haben bei unseren Untersuchungen an den verschiedensten Systemen die Erfahrung gemacht, daß die Grenzkonzentration, bis zu der ein einmaliges Normales Erstarren zur völligen Reinigung eines Stoffes führt, etwa 0,5 % ist.

Bei Stoffsystemen, deren Verunreinigung etwa 10 % ausmacht, muß man das Normale Erstarren viermal durchführen, um denselben Effekt zu erzielen.

Bei noch höheren Verunreinigungen muß man evtl. zu anderen Trennverfahren greifen, da sich in diesem Gebiet die Zusammensetzung des Stoffpaares allmählich der eutektischen Zusammensetzung nähert, wo der effektive Verteilungskoeffizient K_{eff} nur noch wenig von 1 verschieden ist und daher keine guten Trennergebnisse mehr zu erwarten sind.

3 Anreicherung und Reinigung organischer Verbindungen durch Normales Erstarren

3.1 Anreicherung von kleinsten Stoffmengen aus Flüssigkeiten⁹⁾

3.1 1 Anreicherung aus wäßriger Phase

Ein Hauptproblem der Naturstoffchemie ist die Anreicherung kleinster Stoffmengen aus einer größeren Menge Lösungsmittel. Gerade hier sind der Destillation oft Grenzen gesetzt, sei es daß die gelösten Substanzspuren den Destillationsprozess nicht unzersetzt überstehen oder daß sie mit dem Lösungsmittel flüchtig sind.

Hier haben wir die Wirksamkeit des Normalen Erstarrens nachweisen können, indem es nämlich als eine schonende Trennmethode noch 1 Gamma und weniger sicher und verlustfrei bei geringem Zeitaufwand aus einer größeren Menge Wasser anzureichern vermag. Dies ist besonders deshalb von allergrößter Bedeutung, weil es sich ja bei Pflanzen- und Insektenwirkstoffen meist um thermolabile Substanzen handelt. Durch Arbeiten bei niederen Temperaturen werden diese jedoch nicht verändert.

Nach dem Normalen Erstarren finden sich die angereicherten Substanzspuren an der Oberfläche des Substanzbarrens wieder, wie es an der Färbung von angereichertem Kaliumpermanganat aus Wasser zu erkennen ist (Abb. 20), das in der Mitte des Substanzbarrens als Einkristall vorliegt.

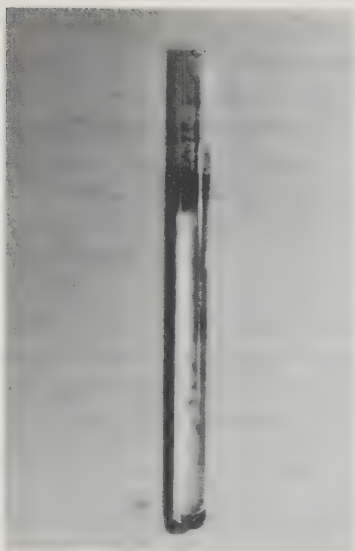


Abb. 20

Erstarrungsrohr nach einmaliger
Anreicherung einer 0,1%igen
wäßrigen KMnO_4 -Lösung

Rohrdurchmesser 5 mm
Kühlbadtemperatur -40°C
Rührgeschwindigkeit 1400 U/min
Senkgeschwindigkeit 6 cm/h

In einem Modellversuch, dessen Ergebnisse wir in Tab. 6 zusammengetragen haben, reicherten wir in 7 Versuchen Hydrochinon von 200 Gamma abwärts bis zu 1 Gamma an, und zwar unter den gleichen Bedingungen wie vorher das farbige Kaliumpermanganat. Natürlich ist hier die Konzentration weitaus geringer und damit auch das Endvolumen kleiner. Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, konnten wir nach dem Entfernen des Endvolumens von 0,018 - 0,020 ml durch nachfolgende Prüfung des Substanzbarrens, den wir von oben nach unten in die Abschnitte I, II und III zerlegten, feststellen, daß sich 1 bis 50 Gamma auf dieses Endvolumen anreichern lassen. Das ist etwa die Menge, die man bequem für eine papierchromatographische Untersuchung auf Hydrochinon¹⁷⁾ verwendet.

Bei größeren Mengen, besonders über 100 Gamma, muß man die doppelte bis dreifache Menge Endvolumen abnehmen, um alles angereicherte Hydrochinon zu erfassen, denn bei diesen Mengen ist noch ein Teil des Hydrochinons in Abschnitt I des Eisbarrens. Die untere Grenze der anzureichernden Menge liegt dort, wo die analytischen Nachweisverfahren für den betreffenden Stoff ihre Empfindlichkeit erreichen.

Tab. 6

Lösungs- mittel- menge (ml)	Hydrochinon (Gamma)	V_E (18-20mm ³)	Nachweis von Hydrochinon in		
			Abschn. I	Abschn. II	Abschn. III
1	200	+	+	-	-
1	100	+	schwach	-	-
1	50	+	-	-	-
1	20	+	-	-	-
1	10	+	-	-	-
1	5	+	-	-	-
1	1	+	-	-	-

Auch aus einer größeren Lösungsmittelmenge können die betreffenden Stoffmengen auf dasselbe Endvolumen V_E angereichert werden, wenn man dazu eine Vorkonzentrierung durchführt und im Apparatetyp I (Abb. 8) zunächst auf 10 ml anreichert und im Apparatetyp II (Abb. 9) auf die für den Apparatetyp III (Abb. 10) gebräuchliche Menge von 1 ml anreichert.

Inzwischen ist das Normale Erstarren zur Lösung vieler analytischer Probleme herangezogen worden. Als Beispiel sei hier die Anwendung des Verfahrens bei der Untersuchung über den Chemotropismus bei *Oenothera longiflora*¹⁶⁾ angeführt. Der wäßrige Auszug der Samenanlagen von *Oenothera longiflora* ergab bei der papierchromatographischen Untersuchung zwei ninhydrinpositive Flecken. Nachdem der Naturstoffextrakt jedoch durch einmaliges Normales Erstarren angereichert worden war, konnten insgesamt 13 Flecken identifiziert werden. Außer diesen ninhydrinaktiven Substanzen

konnte im Endvolumen des angewinkelten Extrakttes außerdem noch eine Indolverbindung nachgewiesen werden, die in der Ausgangslösung ebenfalls nicht zu finden war. Das bedeutet also, daß in dem Extrakt 12 Verbindungen unterhalb der analytischen Erfassungsgrenze liegen, deren Anreicherung durch Destillation oder andere Trennverfahren nicht möglich gewesen wäre.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß sich natürlich auch Suspensionen anreichern lassen. Das gleiche gilt auch für Aufschlammungen, wie wir anhand von A-Kohle, Glaspulver und sogar Glasscherben nachweisen konnten.

3.1 2 Anreicherung eines Mehrstoffsystems

Nachdem wir durch Normales Erstarren einen einzigen Stoff bequem hatten anreichern können, untersuchten wir das Verhalten eines Mehrstoffsystems in wäßriger Phase. Zu diesem Zweck reicherten wir 300 Gamma Pyrogallol, Hydrochinon und Resorcin aus 1 ml Wasser durch viermaliges Normales Erstarren an.

Wie die papierchromatographische Untersuchung¹⁷⁾ auf die drei Polyphenole nach jeder Anreicherung ergab (Tab. 7), finden sich im 1. Endvolumen (46 mm^3) nach einmaligem Normalem Erstarren alle drei Verbindungen wieder, im 2. Endvolumen (52 mm^3) des zweiten Erstarrungsvorgangs dagegen nur noch Hydrochinon und Resorcin und im 3. Endvolumen (69 mm^3) des dritten Erstarrungsvorgangs schließlich nur noch Resorcin. Wie sich bei der anschließenden 4. Anreicherung herausstellte, sind durch dreimaliges Normales Erstarren alle Stoffe herausgereinigt worden. Durch entsprechendes Normales Erstarren der beiden ersten Endvolumina lassen sich die drei Stoffe schließlich ganz voneinander trennen.

Tab. 7

	V_E (mm ³)	Pyrogallol	Hydrochinon	Resorcin
1. Erstarren	46	+	+	+
2. "	62	-	+	+
3. "	69	-	-	+
4. "	50	-	-	-

Wie man sieht, sammeln sich die gelösten Beimengungen nicht gleichmäßig schnell an der Oberfläche des Eisbarrens an. Von den betrachteten drei Stoffen reichert sich Pyrogallol bevorzugt an der Oberfläche an, gefolgt von Hydrochinon und Resorcin. Durch Normales Erstarren ist eine Möglichkeit gegeben, eine Fraktionierung des Dreistoffsystems zu erzielen, besonders dann, wenn verschiedene Stoffmengen vorliegen. Indes hat es sich gezeigt, daß durch Änderung der Rühr- und Senkgeschwindigkeiten keine Verbesserung des obigen Fraktioniereffektes erzielt werden kann. Lediglich die betrachteten Endvolumina werden je nach den Versuchsbedingungen vergrößert oder verkleinert. Auch bei gesättigteren Lösungen konnte der Effekt nicht verbessert werden. In Übereinstimmung mit den früher gemachten Erfahrungen zeigte sich, daß die einzelnen Endvolumina umso größer sind, je kleiner die Rührgeschwindigkeit ist und je größer die Senkgeschwindigkeit und die Ausgangskonzentration sind.

3.1 3 Anreicherung aus benzolischer Phase

Als ein Lösungsmittel, aus dem sich ausgezeichnete Anreicherungen erzielen lassen, erwies sich Benzol. Als Testgemisch

diente eine 1%ige Lösung von Phenol in Benzol. Die Anreicherung wurde gaschromatographisch verfolgt (Abb. 21). Nach zweimaligem Anreichern war auch die letzte Spur Phenol aus dem Benzol herausgereinigt worden.

In Abb. 21 erkennen wir die Konzentration der Ausgangslösung (a) und an der Abnahme des Phenol-Piks die Reinigungswirkung nach einmaligem Normalem Erstarren (b).

Aber erst die zweite Anreicherung bringt das Benzol wieder auf gaschromatographische Reinheit zurück (c).

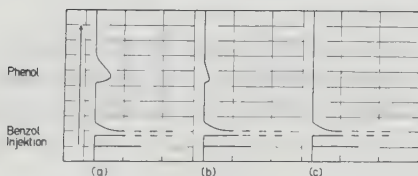


Abb. 21

Anreicherung einer 1%igen Lösung von Phenol in Benzol
durch Normales Erstarren

- (a) Ausgangslösung
- (b) nach einmaligem Normalem Erstarren
- (c) nach zweimaligem Normalem Erstarren

3.1 4 Anreicherung aus nichtwäßrigen Lösungsmitteln

Während Anreicherungen aus Glykol, Methyl- und Äthylalkohol, aus Diäthyläther sowie Essigsäure aus den in Abschn. 2.5 21 erörterten Gründen fehlschlügen, konnten dagegen aus folgenden Lösungsmitteln gute Anreicherungen erzielt werden:

n-Octan
abs. Eisessig
Methylenchlorid
Chloroform
Tetrachlorkohlenstoff

Bei den angereicherten Substanzen handelte es sich um Stoffe, bei denen die Anreicherung an der Färbung verfolgt werden konnte, wie Azobenzol, Jod, Azulen, Methylenblau und Kaliumpermanganat.

Als praktisches Beispiel für die Wirksamkeit des Normalen Erstarrens sei hier ein Versuch^{x)} erwähnt, bei dem ein Stoff zu bestimmen war, der in einem Brunnenschacht das Wasser verseuchte. Alle Versuche, diesen Stoff aus einem Tetrachlorkohlenstoff-Extrakt zu isolieren oder ihn in diesem Gemisch zu identifizieren, schlugen fehl, da er einerseits mit dem Lösungsmittel flüchtig war und andererseits in der Lösung unterhalb der analytischen Erfassungsgrenze vorlag.

Nachdem er jedoch durch Normales Erstarren sukzessive von 100 ml auf 2,5 ml konzentriert worden war, konnte er gaschromatographisch nachgewiesen werden, wobei es sich wahrscheinlich um einen aliphatischen Säureester handeln dürfte.

x) In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. B. Hampel,
Fa. Merck AG, Darmstadt.

Außerdem erhielten wir nunmehr beim vorsichtigen Abdampfen der konzentrierten Lösung einige wohlkristalline Nadeln.

3.2 Reinigung von flüssigen organischen Verbindungen durch Normales Erstarren

3.2 1 Normales Erstarren von Ameisensäure

Wie dem Schmelzdiagramm Ameisensäure/Wasser zu entnehmen ist, treten beide Verbindungen zu keiner definierten Verbindung zusammen. Das Schmelzdiagramm stellt einen Typus der Abb. 2 dar, also zwei sich schneidende stetige Kurven, die bei minus $53,5^{\circ}\text{C}$ und einer Zusammensetzung von 64 % Ameisensäure und 36 % Wasser ein Eutektikum bilden. Diese Tatsache ließ darauf schließen, daß eine Änderung der Zusammensetzung durch Normales Erstarren möglich ist. Dies konnten wir dann auch an einer 85%igen Ameisensäure beweisen, die in einem Rohr von 12 mm bei einer Durchmischung von 1100 U/min mit 2 cm/h normal erstarrt wurde. Zum Schluß wurde der Substanzbarren in drei etwa gleichgroße Abschnitte zerlegt und der Reinigungseffekt durch Bestimmung der Erstarrungspunkte der einzelnen Abschnitte verfolgt (Tab. 8).

Tab. 8

Abschnitt	Menge (ml)	EP ($^{\circ}\text{C}$)	Konzentration der Ameisensäure (%)
I	3,4	-22,5	79,2
II	2,7	- 9,5	87,8
III	3,9	- 5,1	90,6

Aus diesen Daten ergibt sich, daß eine Konzentrierung der Ameisensäure und damit eine Entwässerung stattgefunden hat. In Übereinstimmung mit den früher gemachten Erfahrungen dürfte ein viermaliges Normales Erstarren ausreichen, um die 85%ige Ameisensäure vollständig zu entwässern.

3.2 2 Darstellung von Eisessig durch Normales Erstarren

Durch die bei der Ameisensäure gemachten Erfahrungen ermutigt, versuchten wir die Darstellung von Eisessig durch Normales Erstarren wäßriger Essigsäure-Lösungen. Zu diesem Zweck gingen wir einmal von einer 93,1%igen Säure (6,9 % Wasser), das andere Mal von einer 98,5%igen Säure (1,5 % Wasser) aus, die wir in einem Rohr von 12 mm bei einer Rührgeschwindigkeit von 1100 U/min mit 2 cm/h normal erstarrten, also unter den gleichen Bedingungen wie vorher die Ameisensäure. Die Ausgangslösungen sind leicht aus verdünnter Essigsäure durch Destillation zu erhalten, indem nämlich bei der Destillation ein wasserreicheres Destillat übergeht und konzentrierte Säure zurückbleibt.

Wie aus Abb. 22 zu erkennen ist, in der die Wassergehalte der beiden Lösungen auf der Ordinate als Verhältnis C_1/C_0 in Beziehung zur relativen Stablänge g aufgetragen sind, liefert die verdünntere der beiden Lösungen nach dem Normalen Erstarren eine 97,7%ige Essigsäure (2,3 % Wasser), während die konzentriertere nach dem Normalen Erstarren eine 99,9%ige Essigsäure (0,1 % Wasser) ergibt.

Während bei der verdünnteren Ausgangslösung zwei Anreicherungen erforderlich sind, benötigt man bei der konzentrierteren Ausgangslösung jedoch nur eine Anreicherung, um zu reinem Eisessig zu gelangen.

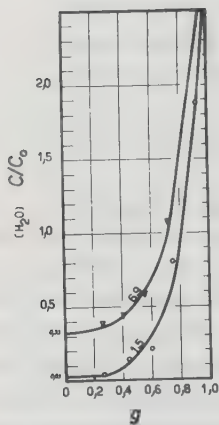


Abb. 22

Konzentrationsverlauf wasser-
haltiger Essigsäure-Lösungen
nach einmaligem Normalen Er-
starren bei zwei Ausgangskonzen-
trationen

3.3 Reinigung fester organischer Verbindungen durch Normales Erstarren

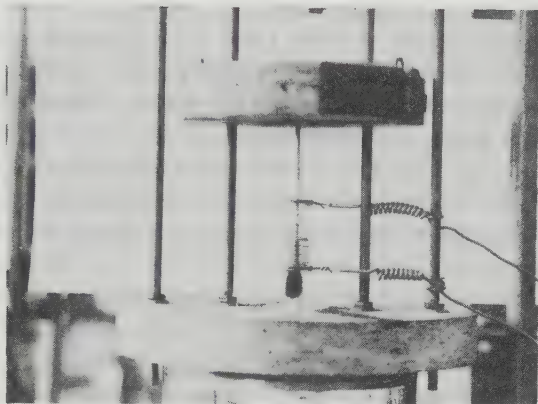


Abb. 23

Versuchsanordnung zum Normalen Erstarren fester Verbindungen

Das Normale Erstarren bietet eine ausgezeichnete Möglichkeit, feste Stoffe von hartnäckig anhaftenden Lösungsmittelspuren und sonstigen Verunreinigungen zu reinigen. Zu diesem Zweck schmilzt man das Substanzgemisch mit einer kurzen Heizung auf (Abb. 23) und läßt die Schmelze wie üblich normal erstarren. Auch jetzt verzichtet man zur Ausbildung einer scharfen Phasengrenze zweckmäßig nicht auf eine Kühlung des Kupferrohres. Die Heizung besteht aus einem mit Heizdraht umwickelten kurzen Jena-Glasrohr, das genau über das Substanzrohr paßt. Auf diese Weise konnten wir N-TFA-L-Prolin-methylester von fest anhaftenden Lösungsmittelresten reinigen.

3.3 1 Reinigung von Acetamid

Zur Reinigung von Acetamid schmolzen wir 4,6 g eines Praktikantenpräparates auf und ließen die Schmelze, die sich - wie bei allen folgenden Versuchen zur Reinigung fester organischer Verbindungen - in einem Glasrohr von 8 mm befindet, bei einer Rührgeschwindigkeit von 2200 U/min mit 2 cm/h normal erstarren. Zum Schluß zerschnitten wir das Glasrohr in mehrere Abschnitte und bestimmten längs des Stabes die Schmelzpunkte, die uns als Reinheitskriterium dienten.

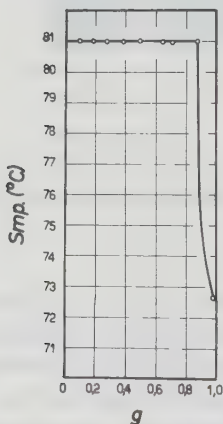


Abb. 24

Schmelzpunktsdiagramm
Acetamid nach einmaligem
Normalen Erstarren

In Abb. 24 haben wir die erhaltenen Schmelzpunkte in Beziehung zur relativen Längenkoordinate g in ein Schmelzpunktsdiagramm eingezeichnet. An dem anfangs waagerechten Verlauf der Kurve erkennen wir an der Konstanz der Schmelzpunkte mit $81,0^{\circ}\text{C}$ den außerordentlich guten

Reinigungseffekt. Der Rohrinhalt ist in diesem Bereich farblos, während am Ende, wo im Schmelzpunktsdiagramm der plötzliche steile Abfall beginnt, die Farbe in grau umschlägt und der Rohrinhalt ölig ist.

3.3 2 Reinigung von 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol

Bei dieser Verbindung handelte es sich um braune Kristalle mit einem Schmelzbereich von $45,6^{\circ}$ bis $49,6^{\circ}$ C. Hiervon schmolzen wir 7,0 g auf und ließen die Schmelze bei einer Senkgeschwindigkeit von 2 cm/h normal erstarren. Die Rührgeschwindigkeit betrug in diesem Fall 3000 U/min. Der Reinigungseffekt ließ sich am Schluß des Versuches bereits mit bloßem Auge erkennen. So war der Rohrinhalt am unteren Ende fest und blaßgelb und ging im Mittelteil über gelbliche Zwischenstufen zum Schluß in eine braune weiche Masse über.

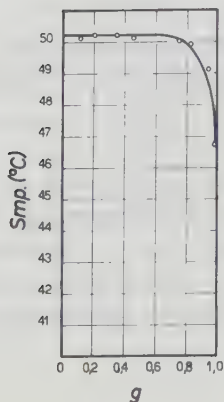


Abb. 25

Schmelzpunktsdiagramm
4-Chlor-1,3-dinitroben-
zol nach einmaligem
Normalen Erstarren

Das Schmelzpunktdiagramm (Abb. 25) weist wiederum einen Bereich konstanter Schmelzpunkte von $50,3^{\circ}\text{C}$ auf, um dann gegen Ende bei $g = 0,7$ wieder plötzlich abzufallen. Dies beweist, daß die Verunreinigungen an das obere Ende des Substanzrohres transportiert worden sind.

3.3 3 Reinigung von 2,4-Dinitrotoluol

Hierbei handelte es sich um eine gelbgefärbte Verbindung mit einem Schmelzbereich von 57° bis 65°C . Nach dem Aufschmelzen wurden 6,0 g bei einer Rührgeschwindigkeit von 2200 U/min mit 2 cm/h normal erstarrt.

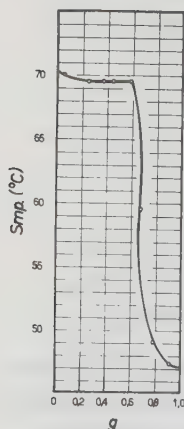


Abb. 26

Schmelzpunktdiagramm
2,4-Dinitrotoluol nach einmaligem Normalen Erstarren

Augenfällig war auch hier wieder der Unterschied in der Färbung als auch in der Konsistenz der einzelnen Fraktionen. So war der Inhalt am unteren Ende gelb und wohlkristallin, am oberen Ende dagegen braun und sirupös. Der Verlauf der Färbung entsprach auch in diesem Fall wieder dem Verlauf der Schmelzpunkte (Abb. 26).

Wir erkennen einen Bereich mit Schmelzpunktskonstanz von $69,6^{\circ}\text{C}$, in dem eine gute Reinigung eingetreten ist. Jedoch dürfte hier ein erneutes Normales Erstarren des Bereiches $g = 0,0 - 0,6$ noch eine weitere Reinigung bringen. In dem Bereich des plötzlichen Schmelzpunktsabfalls von $g = 0,6 - 1,0$ tritt auch die Farbvertiefung des Substanzbarrens von gelb über gelbbraun nach braun ein.

Die IR-spektroskopische Untersuchung zeigt das gleiche Ergebnis wie eine vergleichsweise durch Zonenschmelzen gereinigte Probe¹⁸⁾. Danach handelt es sich bei der Verunreinigung wahrscheinlich um ein Gemisch von o-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol und Trinitrotoluol.

3.3 4 Reinigung von Phenol

Ein weiteres Beispiel für die Brauchbarkeit des Normalen Erstarrens zur Reinigung fester organischer Verbindungen stellt die Reinigung von Phenol dar, das normalerweise durch seine Verunreinigungen immer schwach rosa gefärbt ist. Zu diesem Zweck wurden 4,5 g aufgeschmolzen und bei einer Rührgeschwindigkeit von 2200 U/min mit 2,5 cm/h normal erstarrt. Die Verteilung der Verunreinigung nach dem Normalen Erstarren ist an der intensiven Rotfärbung des Substanzbarrens gut zu erkennen (Abb. 27).

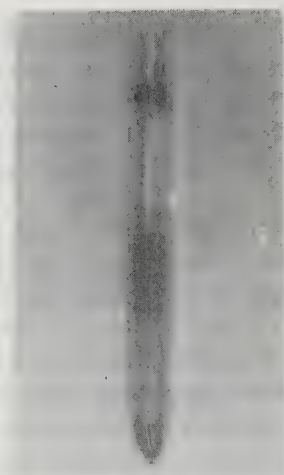


Abb. 27

Substanzrohr mit Phenol
nach einmaligem Normalen
Erstarren

Es lassen sich drei gefärbte Zonen feststellen. Ganz unten befindet sich die erste Zone, hier ist die Reinigung also noch nicht vollständig, da zu Beginn die Rührgeschwindigkeit zu gering gewesen ist. Es schließt sich ein Bereich an, bei dem schon an der Färbung die gute Reinigung zu erkennen ist. Außerdem liegt hier das gereinigte Phenol zum Teil einkristallin vor. Am oberen Ende ist die zweite, stärker gefärbte Zone. Hier befindet sich der Hauptteil der Verunreinigung angereichert vor. Darüber erkennt man noch eine dritte Zone. Hierhin ist ein Teil der Verunreinigung während des Normalen Erstarrens zusammen mit etwas Phenol an die Rohrwandung sublimiert. An den Stellen der Verunreinigung zeigt der Substanzbarren unter der UV-Lampe eine intensive Fluoreszenz.

Auch das Schmelzpunktsdiagramm zeigt deutlich den eingetretenen Reinigungseffekt (Abb. 28). Während die Ausgangssubstanz einen Schmelzpunkt von $40,4^{\circ}\text{C}$ aufweist, hat das gereinigte Phenol einen solchen von $41,3^{\circ}\text{C}$. Der verunreinigte Teil dagegen stellt zerfließliche Kristalle dar, deren Schmelzpunkt bei $38,2^{\circ}\text{C}$ liegt.

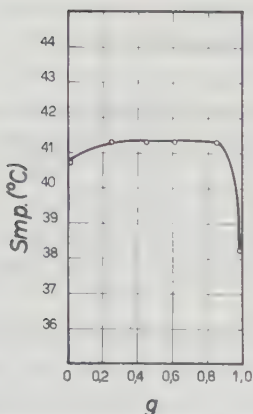


Abb. 28

Schmelzpunktsdiagramm
Phenol nach einmaligem
Normalen Erstarren

3.3 5 Reinigung der Kresole

Im Anschluß an die Reinigung des Phenols gingen wir dazu über, die drei isomeren Kresole durch Normales Erstarren zu reinigen.

o-Kresol und p-Kresol wurden zunächst mit einer 10-stufigen Zonenschmelz-Apparatur¹⁹⁾ in einem vorhergehenden Versuch gereinigt. Dies hat den Zweck, für die Reinigung durch Normales Erstarren möglichst reine Impfkristalle zu erhalten. Außerdem ergibt sich hierbei eine Möglichkeit zum Vergleich der Trennwirkung beider Verfahren.

Zum Impfen von m-Kresol wurde dagegen ein durch Normales Erstarren gereinigter Phenol-Keim verwendet, da sich m-Kresol infolge technischer Schwierigkeiten nicht zonenschmelzen ließ.

Abschließend wurden o-Kresol und p-Kresol zwecks Höchstreinigung noch in einer 20-stufigen Mikro-Zonenschmelz-Apparatur⁴²⁾ gereinigt.

3.3 51 Reinigung von o-Kresol

Aus dem Gemisch der drei isomeren Kresole läßt sich das o-Kresol (Sdp. 191°C) durch wiederholte fraktionierte Destillation gewinnen.

Zu unseren Versuchen verwendeten wir ein Produkt, das zu 1,1 % verunreinigt war. Die Verunreinigung bestand zu 0,9 % aus Phenol, während die restlichen 0,2 % aus m-Kresol und p-Kresol bestanden.

Während die Reinigung des o-Kresols durch Normales Erstarren in einem kurzen Substanzrohr, wie dem in Abb. 27 gezeigten, durchgeführt wurde, erfolgte die Reinigung durch Zonenschmelzen in einem etwa dreimal so langen Substanzrohr von 30 cm Länge, das in Abb. 29 gezeigt ist.



Abb. 29

Zonenschmelzrohr mit o-Kresol nach dem Durchgang von 20 Zonen
Transportgeschwindigkeit 10 Zonen mit 4 mm/h
und 10 Zonen mit 1 mm/h
Substanzrohrlänge 30 cm

Der Vergleich der Reinigungswirkung beider Verfahren erfolgt anhand der Schmelzpunktskurven in Abb. 30.

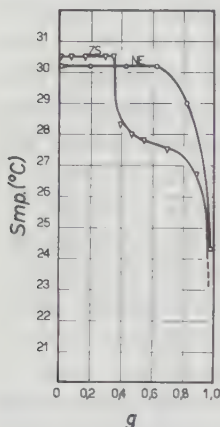


Abb. 30

Schmelzpunktskurve o-Kresol

- (NE) nach einmaligem
Normalen Erstarren
- (ZS) nach dem Durchgang
von 20 Zonen

Zum Normalen Erstarren wurden 3,0 g Substanz eingesetzt, die in einem Rohr von 8 mm bei einer Rührgeschwindigkeit von 1100 U/min mit 2 cm/h normal erstarrt wurden. Das gereinigte Produkt weist einen Schmelzpunkt auf, der mit $30,2^{\circ}\text{C}$ nur $0,3^{\circ}\text{C}$ unter dem durch Zonenschmelzen gereinigten liegt. Es ist also noch nicht die optimale Reinigung erzielt worden, was man schon daran erkennt, daß der Bereich der Schmelzpunktskonstanz beim Normalen Erstarren (NE) breiter ist als beim Zonenschmelzen (ZS). Auch an der Färbung und der Konsistenz der Verunreinigung ist die vergleichsweise "schlechtere" Reinigungswirkung zu erkennen; der verunreinigte Teil im Erstarrungsrohr ist nämlich nicht so intensiv dunkelbraun gefärbt und auch nicht so dünnflüssig wie im Zonenschmelzrohr. Dennoch läßt sich bereits nach zweimaligem Normalen Erstarren der gleiche Reinigungseffekt erzielen wie beim Zonenschmelzen

nach Durchgang von 20 Zonen. Damit gestaltet sich das Normale Erstarren natürlich weitaus zeitsparender. Während sich das Normale Erstarren in einigen Stunden abwickeln ließ, benötigten wir zum Zonenschmelzen 15 Tage.

Für das Zonenschmelzen wurden 12 g Substanz verwendet, die so in ein Zonenschmelzrohr eingefüllt wurden, daß etwa die Hälfte des Rohres ausgefüllt war. Der Rohrinhalt wurde zunächst dem Durchgang von 10 Zonen mit einer Transportgeschwindigkeit von 4 mm/h ausgesetzt. Hier ließ sich jedoch schon an der Färbung des Rohrinhaltes der ungenügende Reinigungseffekt erkennen, weshalb anschließend nochmals 10 Zonen mit einer kleineren Transportgeschwindigkeit von 1 mm/h durch den Substanzbarren geschickt wurden. Der eigenartige Abfall der Schmelzpunktskurve (ZS) gegen Ende ist darauf zurückzuführen, daß die Temperatur der Heizringe den veränderten Verhältnissen im verunreinigten Teil des Zonenschmelzrohres nicht angepaßt werden konnte. Hierdurch resultierten am Schwanz übermäßig breite Schmelzonen, die ineinander überlaufen konnten. So entsteht im Schmelzpunktsverlauf ein zweiter Bereich mit Schmelzpunktskonstanz.

Für die Höchstreinigung wurden ca. 30 mg vorgereinigter Substanz zum Mikro-Zonenschmelzen eingesetzt. Nach dem Durchgang von 20 Zonen mit 1 mm/h hatte sich am äußersten hinteren Ende des Substanzbarrens ein gelber Propfen abgesetzt. Hierbei konnte der Schmelzpunkt des o-Kresols auf $31,0^{\circ}\text{C}$ verbessert werden.

3.3.52 Reinigung von p-Kresol

Das Gemisch von 60 % m-Kresol (Sdp. 202°C) und 40 % p-Kresol (Sdp. 202°C), das durch fraktionierte Destillation von o-Kresol getrennt worden ist, läßt sich seinerseits

durch Destillation nicht mehr trennen, da die Siedepunkte der beiden Komponenten nicht differieren.

Das meistverwendete Trennverfahren besteht darin, daß ein Gemisch der beiden Kresolsulfonsäuren²⁰⁾ bei 120 - 130° C mit überhitztem Wasserdampf behandelt wird. Bei dieser Temperatur spaltet die m-Säure ihre Sulfogruppe ab und destilliert über, während die p-Säure bei dieser Temperatur noch unverändert bleibt und erst bei 140 - 160° C gespalten wird.

Ein anderes Verfahren gründet darauf, daß durch Erwärmen eines Gemisches der beiden Kresole mit wasserfreier Oxalsäure²¹⁾ das p-Derivat in den sauren Oxalester übergeführt wird, während das m-Derivat unter diesen Bedingungen nicht verändert wird.

Beide Verfahren führen aber nur zu mäßig reinen Produkten. Wir haben daher eine Reinigung durch Normales Erstarren bzw. Zonenschmelzen angeschlossen.

Bei der Ausgangssubstanz handelte es sich um ein Produkt, dessen Verunreinigung in der Hauptsache wieder aus Phenol sowie Spuren o-Kresol und m-Kresol bestand. Die Reinigungswirkung beider Verfahren ist an dem Verlauf der Schmelzpunktskurven in Abb. 31 gut zu erkennen.

Zum Normalen Erstarren wurde das Erstarrungsrohr mit 4,0 g Substanz beschickt und der Rohrinhalt bei einer Rührgeschwindigkeit von 1100 U/min mit 2 cm/h normal erstarrt. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz beträgt 34,0° C und liegt damit um 0,5° C unter dem Schmelzpunkt der durch Zonenschmelzen gereinigten Substanz.

Zum Zonenschmelzen wurden 10 g Substanz eingesetzt. Den Substanzbarren durchliefen 10 Zonen mit 4 mm/h. Über den eigenartigen Verlauf der Schmelzpunktskurve (ZS) am hinteren Ende gilt hier das gleiche wie beim o-Kresol.

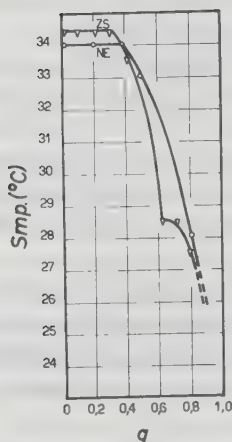


Abb. 31

Schmelzpunktskurve p-Kresol

- (NE) nach einmaligem
Normalen Erstarren
- (ZS) nach dem Durchgang
von 10 Zonen

Auch beim p-Kresol schlossen wir zur Höchstreinigung das Mikro-Zonenschmelzen an, wobei wiederum ca. 30 mg dem Durchgang von 20 Zonen mit 1 mm/h unterworfen wurden. In diesem Falle konnte jedoch kein weiterer Reinigungseffekt mehr erzielt werden.

Das Zustandsdiagramm des Systems m-Kresol/p-Kresol ist bekannt. Hiernach existiert eine Verbindung²²⁾ im Molverhältnis 2 : 1 mit einem Schmelzpunkt von 9,5° C. Diese Verbindung bildet sowohl mit m-Kresol als auch mit p-Kresol ein Eutektikum. Es läßt sich hierbei vorhersagen, daß die Trennung der beiden Kresole dann möglich ist, wenn man ein Stoffgemisch vorliegen hat, in dem m-Kresol 12 % und p-Kresol 57 % nicht übersteigen, da dann beim Normalen Erstarren im Endeffekt reines m-Kresol bzw. p-Kresol gewonnen werden kann.

Richtungweisend für die Trennung der beiden Kresole sind die bei der Reinigung von o-Kresol bzw. p-Kresol gemachten Ergebnisse.

4 Anreicherung und Reinigung anorganischer Verbindungen durch Normales Erstarren

4.1 Normales Erstarren wäßriger NH_3 - und HCl -Lösungen

Ein wichtiges Problem sowohl in der Technik als auch im Laboratorium besteht darin, Lösungen zu entgasen bzw. den pH-Wert einer Lösung zu ändern.

Meist geschieht das durch Erhitzen, manchmal unter Zusatz schwerflüchtiger Säuren oder durch Ausfällen mit Schwermetallionen. In solchen Fällen jedoch, in denen ein schonendes Entgasen erforderlich ist, erfüllt das Normale Erstarren diesen Zweck besser. Während des Kristallisationsprozesses wird ein Teil des gelösten NH_3 bzw. HCl direkt ausgetrieben und der Rest wie üblich am oberen Ende des Eisbarrens angereichert. Durch Abtrennen der oberen Schichten kann die Lösung so je nach den Erstarrungsbedingungen sukzessive gereinigt und schließlich völlig rein erhalten werden.

Bei unseren Erstarrungsversuchen ließen wir jeweils 10 ml verschieden konzentrierter wäßriger NH_3 - bzw. HCl -Lösungen in einem Glasrohr von 12 mm bei einer Rührgeschwindigkeit von 1100 U/min mit einer Geschwindigkeit von 2 cm/h normal erstarren. Je nach der Ausgangskonzentration und den Erstarrungsbedingungen wurden die einzelnen Lösungen hierbei bereits zu 9 - 46 % direkt entgast.

Den Konzentrationsverlauf der einzelnen Lösungen nach dem Normalen Erstarren haben wir in Abb. 32 und Abb. 33 eingezeichnet.

In Abb. 32 erkennen wir, daß die Anreicherung wieder umso besser ist, je verdünnter die Ausgangslösung ist. Die ein-

zelenen Ausgangskonzentrationen sind 12,8 %, 5,7 % und 1,0 %. Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß sich bei steigender Verdünnung die effektiven Verteilungskoeffizienten wie 0,40, 0,23 und 0,05 verhalten.

In Abb. 33 haben wir die entsprechenden Konzentrationsverläufe der HCl-Lösungen bei zwei Ausgangskonzentrationen von 6,7 % und 1,1 % zusammengestellt. Hier betragen die einzelnen effektiven Verteilungskoeffizienten 0,35 und 0,03.

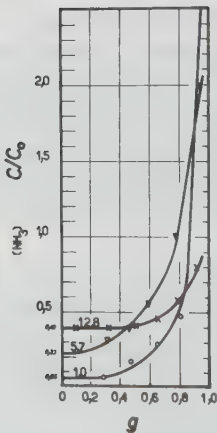


Abb. 32

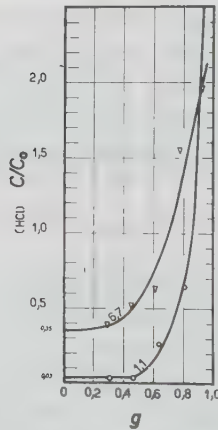


Abb. 33

Konzentrationsverlauf wäßri-
ger NH_3 -Lösungen nach einma-
ligem Normalem Erstarren
bei drei Ausgangskonzentra-
tionen

Konzentrationsverlauf wäßri-
ger HCl-Lösungen nach einma-
ligem Normalem Erstarren
bei zwei Ausgangskonzentra-
tionen

4. 2 Darstellung von 100%igem Wasserstoffperoxyd durch Normales Erstarren

30%iges Wasserstoffperoxyd ist schon lange als Perhydrol im Handel, 90- bis 100%iges hingegen wurde erst im Zeitalter der Raketentechnik gefragt.

Die Darstellung gelingt durch fraktionierte Destillation²³⁾, wobei diese Methode wegen der Gefährlichkeit des Wasserstoffperoxyds nicht ganz ungefährlich ist; hochkonzentrierte Wasserstoffperoxyd-Lösungen zerfallen oft ohne erkennbaren Grund. Bei der Konzentrierung hochprozentiger Wasserstoffperoxyd-Lösungen stellt das Normale Erstarren dagegen ein viel ungefährlicheres Anreicherungsverfahren dar.

Bei der Destillation konzentrierter Lösungen fanden wir eine obere kritische Grenze bei etwa 95%, oberhalb der auch durch noch so sorgfältige Destillation keine Konzentrierung mehr erfolgt, da mit steigender Konzentration auch die Zersetzung der Wasserstoffperoxyd-Lösungen ansteigt, so daß wir innerhalb einer vernünftigen Ausbeute keine Anreicherung mehr erreichen konnten. Aus diesem Grunde versuchten wir, hochprozentiges Wasserstoffperoxyd durch Normales Erstarren darzustellen.

Zu diesem Zweck stellten wir uns in mit Chromschwefelsäure und dest. Wasser peinlich gereinigten Jena-Glasgeräten durch vorsichtige Destillation von Perhydrol²⁴⁾ unter vermindertem Druck zunächst eine 95%ige Lösung her. Aus dieser Stammlösung bereiteten wir uns drei Ausgangslösungen von 86,0 %, 90,7 % und 96,1 %, deren Gehalt durch Titration gegen $n/20$ $KMnO_4$ bestimmt wurde. Diese drei Ausgangslösungen wurden in sorgfältig gereinigten Jena-Glasrohren von 5 mm unter Verwendung eines Glasrührers, der ebenfalls aus Jena-Glas gefertigt war, bei einer Rühr-

geschwindigkeit von 1800 U/min mit 2 cm/h in Methanol/Trockeneis normal erstarrt,

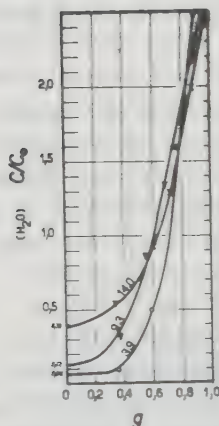


Abb. 34

Konzentrationsverlauf wasserhaltiger H_2O_2 -Lösungen nach einmaligem Normalen Erstarren bei drei Ausgangskonzentrationen

Wie aus Abb. 34 erkennbar ist, in der die Konzentrationsverteilung C/C_0 des Wassers längs des erstarrten Substanzbarrens aufgezeichnet ist, ergeben sich die effektiven Verteilungskoeffizienten bei den drei Ausgangslösungen von 86,0 % (14,0 % H_2O), 90,7 % (9,3 % H_2O) und 96,1 % (3,9 % H_2O) zu 0,39, 0,12 und 0,06.

Wir erkennen auch hier wieder in Übereinstimmung mit den vorher gemachten Erfahrungen die Tendenz des effektiven Verteilungskoeffizienten K_{eff} , mit abnehmendem Wassergehalt mehr und mehr von 1 zu differieren.

So erhält man aus einer 86,0%igen Ausgangslösung nach einmaligem Normalen Erstarren eine 94,5%ige Lösung, aus einer 90,7%igen Ausgangslösung eine 98,9%ige Lösung und aus der

konzentriertesten Ausgangslösung von 96,1 % schließlich eine 99,8%ige Wasserstoffperoxyd-Lösung.

Diese erzielten Konzentrationen beziehen sich jedoch nur auf ein relativ kurzes Stück des unteren Substanzbarrens. Zur Erzielung einer guten Ausbeute verwendet man dagegen immer die erste Hälfte bzw. das erste Drittel des Substanzbarrens, muß dabei aber wieder eine gewisse Verdünnung in Kauf nehmen. Es zeigt sich auch hier wieder, daß man eine 90%ige Lösung etwa viermal normal erstarren muß, um zu 100%igem Wasserstoffperoxyd zu gelangen.

4.3 Reinigung von Kaliumbromid durch Normales Erstarren

Die Kaliumbromid-Präpariermethode mit KBr p.a. und KBr zur Infrarotspektroskopie spielt in der IR-Spektroskopie eine große Rolle, denn sie stellt eine gute Möglichkeit zur Messung von Festkörpern dar.

Der Nachteil dieser Methode besteht aber darin, daß das verwendete Kaliumbromid nicht selten durch Spuren von Wasser und anorganischen Ionen verunreinigt ist. In Abb. 35 ist das IR-Spektrum (a) eines KBr-Präparates aufgezeichnet, das von vornherein vier Banden aufweist.

Die Banden bei 3340 , 1612 und 1042 cm^{-1} sind OH-Banden und gehen auf den Wassergehalt des Kaliumbromids zurück, während die Bande bei 1408 cm^{-1} eine Nitratbande darstellt.

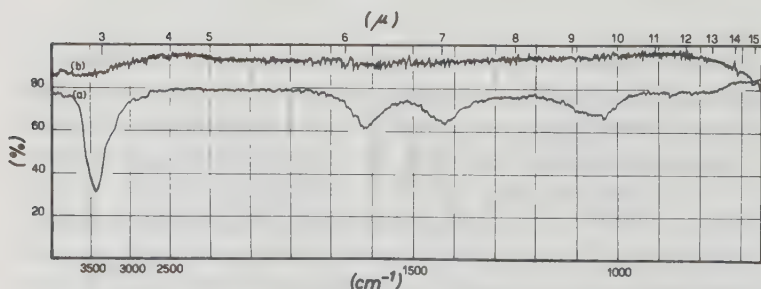


Abb. 35

IR-Spektrum von Kaliumbromid

- (a) Ausgangssubstanz
- (b) nach einmaligem Normalem Erstarren

Von diesen vier Banden gibt besonders die OH-Valenzschwingung bei 3340 cm^{-1} oft zu Verwechslungen Anlaß, da sie sowohl aus dem Kaliumbromid als auch von der Substanz herrühren kann. Besonders schwierig wird es immer dann, wenn nur geringe Mengen einer OH-haltigen Verunreinigung nachzuweisen sind.

Diesem Mißstand versucht man zu begegnen, indem man eine KBr-Vergleichspille in den Vergleichsstrahlengang des IR-Spektrographen bringt, um auf diese Weise den Wassergehalt zu kompensieren. Diese Methode ist jedoch auf Schwierigkeiten gestoßen und hat sich bisher noch nicht bewährt. Die Wasserbanden verschwinden indes, wenn man das Kaliumbromid in einem Quarz-Rohr auf seinen Schmelzpunkt erhitzt und anschließend abschreckt. Die anorganische Verunreinigung läßt sich jedoch auf diese Weise nicht entfernen.

Ein völlig bandenfreies Spektrum erhält man jedoch nach einmaligem Normalen Erstarren des Kaliumbromids (b), wie aus Abb. 35 zu ersehen ist.

Zu diesem Versuch wurden 4,0 g KBr (Fa. Merck, KBr zur Infrarotspektroskopie) in einem Erstarrungsrohr aus Quarz-Glas zum Schmelzen gebracht und bei einer Rührgeschwindigkeit des Quarz-Rührers von 1100 U/min mit 2 cm/h normal erstarrt.

Von der gereinigten Probe wurde nach 12 Wochen nochmals ein Spektrum aufgenommen, wobei sich herausstellte, daß das Kaliumbromid kein Wasser gezogen hatte. Das durch Normales Erstarren gereinigte Kaliumbromid läßt sich also ohne Bedenken auch in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit unbeschadet aufbewahren.

5 Darstellung tritiummarkierter Verbindungen sowie ihre Anreicherung und Reinigung durch Normales Erstarren

5.1 Die Bedeutung tritiummarkierter Verbindungen für die Naturstoffchemie

Die Isotopenmethode, auch Methode der markierten Atome genannt, hat seit den klassischen Arbeiten von HEVESY und PANETH einen geradezu stürmischen Aufschwung in der Medizin, Biologie, Geologie, Mineralogie, Landwirtschaft, Metallurgie und auf allen Gebieten der Technik genommen.

Der Anorganiker bedient sich ihrer zur Überprüfung der Löslichkeit von Salzen und der Vollständigkeit von Fällungen. Der Physikochemiker bestimmt mit ihrer Hilfe die Austauschgeschwindigkeit chemischer Reaktionen. Der Organiker kann hiermit den Ablauf von Reaktionsmechanismen klären. Auf dem Gebiet der Biochemie hat die Anwendung der Radioisotope, insbesondere von ^{14}C und ^3H (T), hervorragende Dienste geleistet, wo sie zur Klärung von Stoffwechselvorgängen herangezogen werden.

Die Entwicklung der Isotopentechnik des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, die zum Glück ausreichend hohe Halbwertszeiten besitzen und relativ gefahrlos zu handhaben sind, ist in vollem Gange und ein Abschluß noch nicht abzusehen. Immer wieder tauchen Probleme auf, die sich nur durch radiochemische Analysenmethoden lösen lassen.

Von den beiden erwähnten Isotopen hat bisher der ^{14}C eine größere Anwendung gefunden. Erst in jüngerer Zeit, nachdem brauchbare Analysenmethoden für ^3H entwickelt worden sind,

gewinnt auch die Anwendung dieses Isotops zunehmend an Bedeutung, besonders deshalb, weil T-Verbindungen leichter zugänglich, billiger und bei der Lösung vieler Probleme überlegener sind als ^{14}C -Verbindungen, ganz abgesehen davon, daß sie gefahrloser zu handhaben sind.

Im Prinzip führt das Arbeiten mit dem stabilen Isotop des Wasserstoffs, dem Deuterium, abgesehen von Isotopeneffekten, zu denselben Ergebnissen wie mit dem radioaktiven Isotop. Die radioaktive Markierung setzt sich jedoch aus dreierlei Gründen immer mehr in den Vordergrund. Der erste Grund ist, daß der Zeitaufwand verkürzt werden kann, sobald erst einmal eine geeignete Meßmethode vorhanden ist, zweitens kann immer am intakten System gemessen werden und drittens gestattet die Empfindlichkeit der radioaktiven Messung noch die Erfassung weniger Atome.

Für die Naturstoffchemie ergibt sich somit die Möglichkeit, durch Kombination von Papierchromatographie und T-Analyse ein Nachweisverfahren größter Trennschärfe und höchster Empfindlichkeit zu erhalten.

Bei unbekannten Stoffen kennt man zunächst ein geeignetes Sprühreagenz nicht. Bei anderen Stoffen, wie z.B. den Sterinen, ist die Erfassungsgrenze so hoch, daß deren Lokalisierung mit den herkömmlichen Methoden nicht möglich ist. Bei der radioaktiven Messung hat man nun den Vorteil einer zerstörungsfreien Messung. Während nämlich nach dem Besprühen mit einem Farbreagenz die Flecken auf dem Papier irreversible Änderungen erlitten haben, kann man die radioaktiven Verbindungen nach ihrer radiochemischen Identifizierung auf dem Radiochromatogramm noch eluieren und andere Analysemethoden anschließen. Unsere Aufgabe bestand zunächst darin, ein geeignetes Verfahren zu finden, um auch noch Gamma-Mengen organischer Verbindungen mit Tritium zu markieren.

5.2 Markierung organischer Verbindungen mit Tritium

5.2 1 Übersicht der Methoden zur Markierung organischer Verbindungen mit Tritium

Eine Möglichkeit zur Markierung organischer Verbindungen mit Tritium ist die sog. Radiobiosynthese, wobei die Verbindungen sowohl in vivo als auch in vitro markiert werden können, indem dem Lebewesen bzw. dem enzymhaltigen Präparat relativ einfache Verbindungen zugesetzt werden, die dann von diesen zu den gewünschten radioaktiven Verbindungen aufgebaut werden. Meist ist es jedoch nicht leicht, einen geeigneten Organismus zur Synthese der betreffenden Verbindung zu finden.

Will man Tritium an ganz bestimmte Stellungen einer Verbindung dirigieren, so gelingt dies nur durch Synthese aus einfacheren radioaktiven Verbindungen, aus denen die gewünschten radioaktiven Verbindungen nach den klassischen Methoden dargestellt werden.

Auch langsame Neutronen können zur T-Markierung herangezogen werden, indem die zu markierende Substanz mit Lithiumcarbonat innig vermischt und einem langsamen Neutronenstrom ausgesetzt wird. Hierbei bilden sich in einem (n, α) -Prozeß die zur Markierung notwendigen Tritonen (triton-recoil method)²⁵⁻²⁸⁾.

In einem analogen Verfahren werden organische Verbindungen als Überzug auf einer Kathode durch schnelle Tritonen markiert, die in einer Gasentladungsröhre beschleunigt worden sind²⁹⁾.

Als ein sehr beliebtes Verfahren hat sich das sog. Wilzbach-Verfahren³⁰⁻³⁴⁾ erwiesen, bei dem man die zu markierenden Verbindungen einige Tage lang mit gasförmigem Tritium bei Zimmertemperatur und vermindertem Druck stehen läßt (self-irradiation method).

Außerdem sind in dieser Richtung Verfahren entwickelt worden, bei denen die Aktivierungsenergie des Tritiums zusätzlich von außen durch Zufuhr von Energie einer ⁶⁰Co-Quelle³⁵⁾ oder einer elektrischen Entladung³⁶⁾ unterstützt wird.

Eine weitere Möglichkeit zur T-Markierung stellt die sog. Austausch-Methode³⁷⁻⁴⁰⁾ dar, die besonders bei der Markierung organischer Verbindungen mit Deuterium angewendet worden ist. Hierbei läßt man die fertige inaktive Verbindung in Kontakt mit überschwerem Wasser den Wasserstoff gegen Tritium austauschen.

Der Wasserstoff einer Amino-, Hydroxyl- und Carboxylgruppe tauscht bereits unter normalen Bedingungen momentan aus. An einem derartigen Austausch ist man jedoch nicht interessiert, da das Tritium in diesen Stellungen nur labil gebunden ist und allzuleicht wieder Rückaustausch erleidet. Labil gebundenes Tritium muß daher, um Verfälschungen von Meßergebnissen zu vermeiden, vorher stets durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge bzw. mit verdünnter Säure quantitativ entfernt werden.

Bei der Markierung ist man daher immer daran interessiert, das Tritium in stabile Stellungen zu dirigieren, d.h. an eine C-Bindung. Ist dies erst gelungen, so ist das Tritium nunmehr äußerst stabil gebunden und läßt sich nicht mehr rückaustauschen, denn die CT-Bindung ist von allen drei C-Bindungen mit den drei Wasserstoffisotopen die energieärmste und damit am stabilsten.

Natürlich läßt sich die CH-Bindung nicht ohne weiteres sprengen und Tritium in das Molekül einführen. Wie wir

in unseren Untersuchungen über die Markierung organischer Verbindungen mit Tritium nach der Austausch-Methode⁴¹⁾ zeigen konnten, ist die Aktivität des überschweren Wassers von Einfluß auf die Markierung, denn bei größerer Strahlungsintensität wird auch die chemische Bindung stärker aufgelockert und der Austausch erleichtert. In derselben Richtung wirkt sich auch das Arbeiten in alkalischem bzw. essigsaurem Medium aus. In hartnäckigen Fällen führt man die Markierung zweckmäßig bei erhöhter Temperatur sowie größerer Expositionszeit durch und greift gegebenenfalls zu einem Katalysator.

5.2 2 Vergleich zwischen Wilzbach-Verfahren und Austausch-Methode

Ein wichtiger Grund, der Austausch-Methode den Vorzug gegenüber dem Wilzbach-Verfahren zu geben, ist der, daß hierdurch die Markierung auch auf Substanzspuren organischer Verbindungen ausgedehnt werden kann⁴¹⁾. Hierbei werden die Gamma-Mengen, die in einem THO-Gemisch markiert worden sind, nach erfolgtem Austausch durch Normales Erstarren angereichert und durch anschließende Papierchromatographie getrennt und gereinigt.

Die Reinigung im Anschluß an die T-Markierung spielt in der radiochemischen Praxis eine große Rolle, die in unserem Fall elegant gelöst werden kann, da die Reinigung und die Messung der radioaktiven Flecken auf dem Radiochromatogramm in einem Gang durchgeführt werden.

Bei größeren Mengen reinigten wir durch Mikro-Zonen-schmelzen⁴²⁾.

Beim Wilzbach-Verfahren können naturgemäß keine Gamma-Mengen markiert werden. Aber auch nach oben gibt es anscheinend eine kritische Grenze, denn die Substanz muß

während der Exposition in möglichst dünner Schicht vorliegen, wobei die Oberfläche schließlich nicht unbegrenzt vergrößert werden kann, ohne die Gefäßabmessungen allzu groß werden zu lassen.

Außerdem sind wir der Meinung, daß beim Wilzbach-Verfahren die Markierung nicht gleichmäßig erfolgen kann, da die oberste Schicht der zu markierenden Substanz der Strahlung stärker ausgesetzt ist als die tieferen Schichten und damit auch stärker markiert wird.

Wir glauben außerdem, daß die Zersetzungsprodukte beim Wilzbach-Verfahren nicht nur uneinheitlicher, sondern auch vielfältiger vorhanden sind als bei der Austausch-Methode, bei der die Markierung homogen in großer Verdünnung stattfindet.

Meist reichen bei der Austausch-Methode im Vergleich zum Wilzbach-Verfahren schon sehr geringe Mengen an radioaktivem Material aus, um zu Verbindungen mit Aktivitäten der gleichen Größenordnung zu gelangen.

Nach den bisher durchgeführten Versuchen sind die Expositionszeiten bei der Austausch-Methode unvergleichlich kürzer, ganz abgesehen davon, daß bei den Expositionszeiten, die beim Wilzbach-Verfahren üblich sind, das Tritium nicht ganz ohne Einfluß auf isolierte Doppelbindungen sein dürfte.

Beim Wilzbach-Verfahren ist man außerdem an ein Vakuum-System gebunden, wobei die sichere Aufbewahrung des gasförmigen Tritiums mit hohen spezifischen Aktivitäten nicht ganz ungefährlich ist.

Schließlich erfordert die Reinigung des Tritiums durch Adsorption an Uran einen größeren Aufwand als die Reinigung des überschweren Wassers durch Normales Erstarren bzw. Ring-Eiszonenschmelzer.

5.3 Methoden zur Messung von Tritium

5.3 1 Übersicht

Die Betastrahlung des Tritiums ist ionisierend, d.h. sie vermag aus Atomen oder Molekülen Elektronen in Freiheit zu setzen. Dies nutzt man zur Messung aus, indem man die Zahl der Elektronen und Ionen bestimmt, die beim Auftreffen der Strahlung in einem Meßgerät gebildet werden.

Endfensterzählrohre lassen sich zur Tritiummessung jedoch nicht verwenden, da die emittierte Betastrahlung mit $E_{\text{max}} = 0,018 \text{ MeV}$ zu weich ist, um durch das Glimmerfenster in das Innere des Zählrohrvolumens zu gelangen. Man ist daher gezwungen, fensterlos zu messen, d.h. mit einem Durchflußzählrohr^{41,43)}. Der einzige Nachteil des Durchflußzählers besteht in seiner niedrigen Zählausbeute.

Die Ausbeute kann durch Messung in der Ionisationskammer^{39, 44,45)} und im Gaszählrohr⁴⁶⁾ erhöht werden. Zu diesem Zweck muß die radioaktive Verbindung durch ein geeignetes Verfahren zunächst in Wasserstoff übergeführt werden, der dann zusammen mit einem Füllgas in das Innere der erwähnten Zählrohrkonstruktionen eingeschleust und gemessen wird. Meist sind dies jedoch zeitraubende Verfahren. Eine weitere Schwierigkeit bereitet der memory-Effekt dieser Geräte, der sich besonders bei den empfindlichen Isolatoren der Ionisationskammer störend bemerkbar macht. Die Messung mit der Ionisationskammer ist immer an hohe Anschaffungskosten gebunden. Der grundsätzliche Vorteil der Gaszählrohre besteht darin, daß sie höchstempfindlich sind, da sie praktisch jeden Zerfall anzeigen, der innerhalb des Zählvolumens stattfindet. Andererseits erfordert auch diese Technik

einen umfangreichen apparativen Aufwand sowie eine größere Menge radioaktiven Materials.

In den angelsächsischen Arbeitskreisen werden oft Szintillationszähler verwendet^{34, 40, 47, 48}). Dieses Verfahren beruht darauf, daß das radioaktive Präparat in Kontakt mit einem Szintillator gebracht ist, z.B. p-Terphenyl in Toluol, wodurch eine 100%ige Geometrie geschaffen wird. Die Lichtemission im Szintillator beruht auf der Anregung von Molekülen durch auftreffende Strahlung. Bei der Rückkehr in den Grundzustand wird das Fluoreszenzlicht emittiert, das seinerseits aus einer Photokathode Elektronen auslöst. Die durch einen Photomultiplier verstärkten Elektronen werden schließlich an der Anode gesammelt und gezählt. Der Nachteil dieser Methode liegt in dem hohen Leerwert, der durch Koinzidenzschaltung und Arbeiten bei niedriger Temperatur verkleinert werden muß, und in der geringen Zählausbeute. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß chemisch nahestehende Verbindungen in demselben Lösungsmittel Löscheffekte zeigen. Weiterhin spielt die Förmung einer Meßprobe eine große Rolle, und auch die Teilchengröße ist nicht zu vernachlässigen, da diese Selbstabsorption hervorruft. Der Vorteil liegt in der schnellen Messung einer Probe, sobald das Verfahren einmal auf eine bestimmte Verbindungsklasse standardisiert ist. Jedoch bedarf auch dieses Meßverfahren eines großen apparativen Aufwandes.

Als letzte Möglichkeit zur T-Messung sei noch die Autoradiographie^{39, 41}) erwähnt. Wird ein radioaktives Präparat in engen Kontakt mit einer fotografischen Platte gebracht, so tritt wie beim Einfall von Licht eine Schwärzung auf, wobei etwa die Hälfte aller vom Präparat ausgehenden Strahlen wirksam ist. Dieses Verfahren ist besonders gut zur T-Messung geeignet, da die Beta-Strahlung des Tritiums infolge ihrer hohen Ionisationsdichte Autoradiogramme hoher Auflösung liefert. Der Leerwert dieser Methode ist

außerordentlich klein, daher kann man die Strahlung längere Zeit auf die Emulsion einwirken lassen und so noch geringste Aktivitäten erfassen. Wenn auch in jüngster Zeit Versuche zur quantitativen Auswertung von Autoradiogrammen unternommen worden sind, so wird sich diese Methode mit Vorteil doch nur zur qualitativen Messung heranziehen lassen.

5.3 2 Messung der T-Verbindungen mit dem Methandurchflußzähler

5.3 21 Darstellung von β -Sitosterin-T

Zum Eichén des Methandurchflußzählers, den wir zur Messung unserer T-Präparate verwendeten, mußte zunächst ein Eichpräparat hergestellt werden. Zu diesem Zweck markierten wir β -Sitosterin nach der Austausch-Methode. Dieses Verfahren hatte sich bereits bei der Darstellung von Cholesterin-D⁴⁹⁻⁵¹⁾ und Cholesterin-T³⁸⁾ als sehr brauchbar erwiesen.

Hierbei wurde β -Sitosterin in Gegenwart eines frisch bereiteten Pt-Katalysators in essigsaurem Medium zusammen mit 3,0 ml THO von 200 mC/ml 3 Tage lang in einem Bombenrohr bei 140° C geschüttelt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung ergab sich für das β -Sitosterin-T eine spezifische Aktivität von 2,20 μ C/mg. Die Aktivität dieses Präparates wurde im Gaszählrohr⁴⁶⁾ bestimmt.

Im Rahmen dieser Versuche wollten wir außerdem die Aktivitätsverteilung in Ring und Kette des β -Sitosterin-T bestimmen. Hierzu hätte sich ein Abbau nach RUZICKA angeboten. Da die Ausbeute dieses Abbaus jedoch bestenfalls nur 0,2% beträgt, erschien uns unsere Ausgangssubstanz hierfür als zu kostbar. Vorteilhafter dagegen erschien uns die Markierung von Dehydroandrosteron unter den Bedingungen

der β -Sitosterin-Markierung zu sein. Durch Vergleich der beiden erhaltenen Aktivitäten müssen sich Aussagen machen lassen, da Dehydroandrosteron ein β -Sitosterin ohne Seitenkette darstellt. Aber offensichtlich erleichtert die Ketogruppe des Dehydroandrosterons die T-Markierung erheblich, denn mit $3,53 \mu\text{C}/\text{mg}$ ist die spezifische Aktivität des Dehydroandrosterons fast doppelt so groß wie beim β -Sitosterin. Aus diesem Grunde ist eine Bestimmung der Aktivitätsverteilung im β -Sitosterin-T auf diesem Wege nicht möglich.

5.3 22 Reinigung von β -Sitosterin-T

Ein besonderes Problem der Radiochemie stellt die Reinigung der radioaktiven Verbindungen von ihren Zersetzungsprodukten dar. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die Messungen spezifischer Aktivitäten eindeutig zugeordnet werden müssen, um Verfälschungen bei der Deutung von Reaktionsabläufen zu vermeiden.

Wir haben β -Sitosterin-T nach der Methode des Mikro-Zonenschmelzens⁴²⁾ gereinigt, das sich für diese Zwecke als sehr brauchbar erwiesen hat.

Nachdem das Rohprodukt des β -Sitosterin-T nach der Aufarbeitung durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge von instabil gebundenem Tritium befreit worden war, wurde es zunächst an einer Kieselgel-Säule chromatographiert und danach zweimal aus absolutem Methanol umkristallisiert. Von diesem so gereinigtem Produkt verwendeten wir zur Reinigung durch Mikro-Zonenschmelzen etwa 20 mg. Zum Vergleich wurde die gleiche Menge inaktiver Substanz ebenfalls zonengeschmolzen, und zwar mit einer Geschwindigkeit von $0,5 \text{ mm}/\text{h}$. Nach dem Durchgang von 18 Zonen wurden die Schiffchen aus der Apparatur entnommen und die Schmelzpunkte in Abhängigkeit zur relativen Längenkoordinate g aufgetragen (Abb. 36).

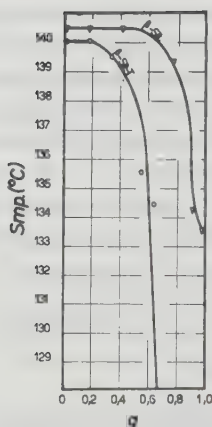


Abb. 36

Schmelzpunktsdiagramm
 β -Sitosterin und β -Sitosterin-T
 nach dem Durchgang von 18 Zonen

Beim Vergleich der beiden Kurven erkennt man, daß die radioaktive Verbindung stärker verunreinigt ist als die inaktive. Dies sieht man daran, daß der Bereich der Schmelzpunktakonzanz beim β -Sitosterin-T kürzer ist, also der Abfall der Schmelzpunktskurve früher beginnt. Außerdem liegt der Schmelzpunkt der radioaktiven Zersetzungsprodukte viel niedriger als der Schmelzpunkt der Verunreinigungen beim β -Sitosterin. Man ersieht hieraus, daß die gebräuchlichen Verfahren zur Reinigung T-markierter Verbindungen wie Säulenchromatographie und Umkristallisation allein nicht ausreichen.

Der Schmelzpunkt der inaktiven Verbindung vor der Reinigung beträgt $138,5^{\circ}\text{C}$; bei der T-markierten Verbindung liegt er bei $133,6^{\circ}\text{C}$. Nach der Reinigung betragen die entsprechenden Schmelzpunkte $140,5^{\circ}$ und $140,1^{\circ}\text{C}$. Auch an der Färbung und der Konsistenz der einzelnen Fraktionen kann der Reinigungseffekt bei beiden Substanzen beobachtet werden. So ist beim β -Sitosterin der

Substanzbarren nach der Reinigung am Kopf farblos und kristallin, während sich am Schwanz ein weicher gelber Pfropfen abgesetzt hat. Die radioaktive Verbindung ist nach der Reinigung am Kopf ebenfalls farblos und kristallin, am Schwanz dagegen geht der Substanzbarren über einen längeren Bereich in eine gelbbraun gefärbte, amorphe Masse von weicher Konsistenz über. Wie sich dem Schmelzdiagramm entnehmen läßt, beträgt die Ausbeute an reinstem β -Sitosterin-T 20 %.

5.3 23 Vergleich zwischen β -Sitosterin und β -Sitosterin-T

Zum Vergleich beider Verbindungen wurden als Identitätsbeweis verschiedene Versuche angestellt in Bezug auf:

- 1) Schmelzpunkt
- 2) Papierchromatographie
- 3) UV-Spektroskopie
- 4) IR-Spektroskopie

Wie aus Abb. 36 erkennbar ist, beträgt der Schmelzpunkt für β -Sitosterin $140,5^{\circ}$ C. Der Schmelzpunkt für β -Sitosterin-T ist mit $140,1^{\circ}$ C gleich. Der Mischschmelzpunkt zeigt ebenfalls keine Depression, so daß gute Übereinstimmung besteht.

Diese Übereinstimmung wird durch das papierchromatographische Verhalten beider Verbindungen noch erhärtet, denn in zwei Systemen zeigen beide die gleichen R_F -Werte. In Tab. 9 sind die R_F - bzw. R_B -Werte aus zwei verschiedenen papierchromatographischen Untersuchungen aufgezeichnet. Beim Durchlaufchromatogramm ist Benzochinon-DNP die Bezugssubstanz.

Tab. 2

System	Farbreagenz	R_f - bzw. R_B -Wert
Benzol-Chloroform 6 : 4 (absteigend)	SnCl_4 - CHCl_3 -Eisessig 2 : 16 : 16	$R_B = 1,44$
Benzol-Butanol- H_2O 9 : 1 : 10 (aufsteigend)	"	$R_f = 0,92$

Auch die UV-Spektren von β -Sitosterin und β -Sitosterin-T zeigen ein übereinstimmendes Maximum bei $202,4 \text{ m}\mu$ (Abb. 37). Der Abfall des Kurvenverlaufs erfolgt bei der radioaktiven Verbindung indessen flacher, was auf die radioaktiven Begleitsubstanzen zurückzuführen ist.

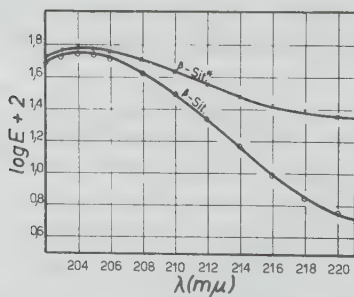


Abb. 37

UV-Spektrum von β -Sitosterin und β -Sitosterin-T

Zum Schluß wurde von beiden Verbindungen noch ein IR-Spektrum aufgenommen. Wie ein Vergleich der beiden Spektren zeigt (Abb. 38), kann die T-markierte Verbindung nicht von der inaktiven Verbindung unterschieden werden.

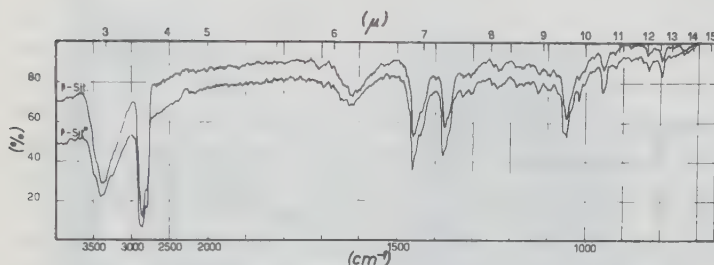


Abb. 38

IR-Spektrum von β -Sitosterin und β -Sitosterin-T

Auch nachdem die OH-Gruppe des β -Sitosterin-T mit Tritium markiert worden ist, läßt sich kein Effekt im IR-Spektrum feststellen. Das ist auch weiter nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß im β -Sitosterin-T mit einer spezifischen Aktivität von $2,20 \mu\text{C}/\text{mg}$ auf 33000 β -Sitosterin-Moleküle 1 T-Atom kommt, was im IR-Spektrographen natürlich nicht angezeigt werden kann. Es beweist aber gleichzeitig die große Überlegenheit der radioaktiven Messung gegenüber der Messung mit dem stabilen Isotop Deuterium, denn hier lassen sich diese Konzentrationen innerhalb eines D-markierten Moleküls mit den dafür üblichen Analysemethoden nicht nachweisen.

5.3 24 T-Messungen mit dem Methandurchflußzähler

In Abb. 39 erkennt man die Meßanordnung, mit der wir unsere Aktivitätsmessungen durchgeführt haben.

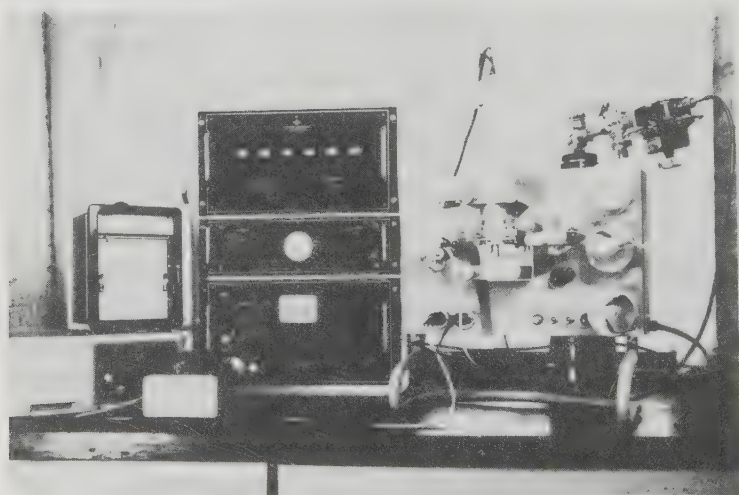


Abb. 39

Versuchsanordnung zur Messung von Radiochromatogrammen
mit dem Methandurchflußzähler

Rechts im Bild befindet sich der Radiopapierchromatograph mit aufgesetztem Methandurchflußzähler zum Abtasten des eingespannten Radiochromatogramms (scanning). Dahinter steht die Methangasflasche mit angeschlossenem Doppel-druckminderer zum Regulieren der gewünschten Blasenge-schwindigkeit. In der Mitte des Bildes steht das Strahlungs-meßgerät, das an einem Ratemeter oder einem elektronischen Zählwerk die Automatisierung der Meßprozesse erlaubt.

Links im Bild erkennt man im Vordergrund den Schreiberanpassungsteil, der die Anpassung des Linionschreibers an die Integratortelle des Strahlungsmeßgerätes ermöglicht. Dahinter stehen übereinander der Zeitdrucker zur selbsttätigen Registrierung der Meßergebnisse und der Linionschreiber zur Aufzeichnung des zeitlichen Mittelwertes der Impulsfolge.

Der Methandurchflußzähler ist ein fensterloses Zählrohr, das im Proportionalbereich arbeitet und bei dem das Gas ständig durch das Zählrohr strömt. Die Zähl drahtschleife im Innern des Zählrohrs ist parallel zur Detektorblende eingestellt, um für die schwache Betastrahlung des Tritiums eine möglichst hohe Ansprechwahrscheinlichkeit zu gewährleisten. Zur Vermeidung von Absorptionsverlusten werden die T-Präparate, die sich als Substanzflecken auf einem schmalen Papierstreifen befinden, mit einer Spezialblende möglichst weit in das Zählrohrinnere gebracht. Die Papierstreifen werden mit einer bestimmten Geschwindigkeit (Vorschub) an der Detektorblende vorbeitransportiert. Während der Messung strömt das Zählgas mit einer bestimmten Blaugeschwindigkeit durch das Zählrohr, so daß das Gas in seinen Zähleigenschaften weitgehend konstant bleibt.

Je nachdem, ob man eine messende oder eine zählende Registrierung durchführen möchte, wird die Messung unter Verwendung des Ratemeters oder aber des Zählgeräts vorgenommen. Im ersten Fall erhält man eine schnelle Anzeige der momentanen Impulsrate, im zweiten Fall dagegen ein genaues Zählergebnis.

Auf dem mit dem Zählgerät gekoppelten Linionschreiber erhält man während des Abtastens des Papierstreifens die den jeweiligen Aktivitäten entsprechenden Ausschläge.

Zum Schluß einer Messung kann man wie bei der klassischen papierchromatographischen Technik die Substanzflecken durch farbgebende Reagenzien sichtbar machen. Zur Festimmung der spezifischen Aktivität einer T-Verbindung müssen im Anschluß an eine Messung noch die zugehörigen Substanzmengen bestimmt werden.

Zur Bestimmung der spezifischen Aktivität einer nicht flüchtigen T-Verbindung braucht man diese nur in geeigneter Form auf einen Papierstreifen aufzubringen. Dies geschieht am besten so, daß die betreffende Substanz in einer bestimmten Menge eines leicht verdampfbaren Lösungsmittels gelöst wird und hiervon eine aliquote Menge als kreisrunder Fleck auf das Papier aufgetragen wird.

Auf diese Weise sind je nach Bedarf sowohl Relativ- als auch Absolutmessungen möglich.

In beiden Fällen muß man jedoch immer streng unter den gleichen Bedingungen messen, und es ist wichtig, die Einflüsse der die Messung betreffenden Kenngrößen zu berücksichtigen, so daß man diese jederzeit leicht unter Kontrolle halten kann.

Die Faktoren, durch die eine Messung beeinflußt werden kann, sind:

- 1) Substanzmenge
- 2) Fleckendurchmesser
- 3) Geometrie der Zählordnung
- 4) Arbeitsspannung
- 5) Vorschub
- 6) Blasengeschwindigkeit

5.3 241 Einfluß der Substanzmenge

Bei unseren Messungen gelangten etwa 1 - 100 Gamma zur Messung. Wie wir zeigen konnten, ist die Zählausbeute des Detektors innerhalb dieser Grenzen unabhängig von der Menge der aufgetragenen T-markierten Verbindungen, wenn diese nur auf einer Fläche gleichen Durchmessers vorliegen. Das bedeutet aber, daß bei diesen Substanzmengen offensichtlich noch keine Selbstabsorptionseffekte auftreten. In Tab. 10 sind die Zählausbeuten des T-Standards in Abhängigkeit von 100 - 1 Gamma aufgetragen. Der Durchmesser der einzelnen Flecken beträgt in allen Fällen 1,7 cm. Die 40 mm breiten Papierstreifen werden mit einem Vorschub von

60 mm/h bei einer Blasengeschwindigkeit von 1,5/sec ausgemessen. Die resultierenden Zählausbeuten liegen zwischen 0,32 und 0,37 %.

Im Nachfolgenden bedeutet:

- M = Menge der aufgetragenen Substanz
 N = gemessene Impulszahl
 t = Meßzeit
 NE = Nulleffekt
 $n_{\text{ber.}}$ = berechnete Impulsrate des Eichpräparates
 $n_{\text{gef.}}$ = aus N/t resultierende Impulsrate - NE
 r_z = Zählausbeute = $n_{\text{gef.}} \cdot 100/n_{\text{ber.}}$
 $\emptyset$ = Fleckendurchmesser
 v = Vorschub
 v_{Bl} = Blasengeschwindigkeit

Tab. 10

M (Gamma)	N (Imp)	t (min)	NE (ipm)	$n_{\text{gef.}}$ (ipm)	$n_{\text{ber.}}$ (ipm)	η (%)
100	100312	60	64	1608	$4,873 \cdot 10^5$	0,33
90	89732	60	64	1432	$4,386 \cdot 10^5$	0,33
80	90027	60	64	1436	$3,898 \cdot 10^5$	0,37
70	84331	64	64	1254	$3,411 \cdot 10^5$	0,37
60	64143	59	64	1023	$2,924 \cdot 10^5$	0,35
50	61316	66	64	865	$2,437 \cdot 10^5$	0,35
10	12426	60	50	157	$4,873 \cdot 10^4$	0,32
1	3532	60	43	16	$4,873 \cdot 10^3$	0,33

5.3 242 Einfluß des Fleckendurchmessers

Im vorhergehenden Abschnitt deuteten wir bereits an, daß die Fläche, auf der sich die radioaktive Substanz befindet, bei der Messung eine Rolle spielt. Bei gleicher Menge befindet sich bei kleinerem Durchmesser weniger Substanz an der Oberfläche des Papierstreifens, wodurch die Zählausbeute natürlich verringert wird. Umgekehrt ist bei größerem Fleckendurchmesser die Zählausbeute größer. Mißt man dagegen die Rückseiten der betreffenden Papierstreifen aus, so liegen hier umgekehrte Verhältnisse vor. So ist auf der Rückseite des kleineren Fleckendurchmessers die Zählausbeute größer als beim größeren Fleckendurchmesser. Die T-Präparate müssen daher stets bei gleichem Fleckendurchmesser ausgezählt werden.

Will man jedoch die Impulsrate einer Substanz bestimmen, die zuvor papierchromatographisch gereinigt worden ist und daher homogen im Papier verteilt ist, deren Aktivitäten also auf Vorder- und Rückseite identisch sind, so muß bei der Messung das entsprechende Eichpräparat sowohl auf der Vorder- wie auf der Rückseite gemessen werden. Bei der Berechnung ist sodann das arithmetische Mittel beider Messungen einzusetzen.

Tab. 11

M (Gamma)	ϕ (cm)	N (Imp)	t (min)	NE (ipm)	$n_{\text{gef.}}$ (ipm)	$n_{\text{ber.}}$ (ipm)	η (%)
100	1,6	92983	60	52	1498	$4,873 \cdot 10^5$	0,31
100	2,5	119767	60	61	1935	$4,873 \cdot 10^5$	0,40

In Tab. 11 haben wir die Zählausbeuten von 100 Gamma unseres Eichpräparates in Abhängigkeit zweier Fleckendurchmesser aufgezeichnet, die unter gleichen Bedingungen erzielt wurden. Wie man sieht, ist die Zählausbeute bei 2,5 cm mit 0,40 % größer als beim kleineren Fleckendurchmesser von 1,6 cm, bei dem die Zählausbeute nur 0,31 % beträgt.

5.3 243 Einfluß der Geometrie

Zur Durchführung einer einwandfreien Messung gehört es außerdem, daß man die "Geometrie der Meßanordnung" während einer Versuchsreihe nicht verändert. Das gilt für die Stellung des Detektors und insbesondere für die Stellung der Zähl Schleife in Bezug zur Blende. Außerdem müssen Material und Abmessung der einzelnen Papierstreifen immer konstant sein.

5.3 244 Wahl der Arbeitsspannung

Von weiterer Bedeutung ist die exakte Wahl der Arbeitsspannung. Die Messungen sind bei konstanter Arbeitsspannung durchzuführen, die aus der in Abb. 40 gezeigten Betriebscharakteristik des verwendeten Methandurchflußzählers zu entnehmen ist. In dieser ist die Impulsrate $n = \text{ipm}$ in Abhängigkeit zur angelegten Zählrohrspannung U_z aufgetragen. Das Gebiet, in dem die Impulsrate bei Änderung der Zählrohrspannung nur wenig ansteigt, wird Plateau genannt. Als Betriebspunkt wählten wir eine solche Spannung, die 100 V oberhalb des Plateaubeginns liegt, also 2,6 kV bei einer Eingangsempfindlichkeit von 10 mV am Zählgerät. Dadurch wird verhindert, daß bei einem eventuellen Absinken der Zählrohrspannung der Arbeitspunkt aus dem Plateau herausgleitet und zu größeren Fehlern Anlaß gibt.

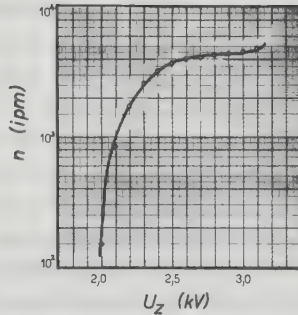


Abb. 40

**Zählrohrcharakteristik des kleinen Methandurchflußzählers
FH 407**

5.3 245 Einfluß des Vorschubs

Auch die Transportgeschwindigkeit, mit der die Papierstreifen unter dem Detektor vorbeigezogen werden, der sog. Vorschub, ist von Einfluß auf die Zählausbeute einer Messung. In Tab. 12 haben wir für zwei Mengen unseres Eichpräparates von 100 und 10 Gamma die Zählausbeuten jeweils bei den drei Vorschüben 120, 60 und 20 mm/h gemessen. Wie man sieht, ist bei kleinem Vorschub die Zählausbeute größer. Beim größten Vorschub von 120 mm/h ist die Zählausbeute mit 0,18 bzw. 0,17 % am kleinsten, da hier dem Detektor relativ weniger Zeit zur Messung eines bestimmten Flächenabschnittes zur Verfügung steht. Die einzelnen Zählausbeuten verhalten sich bei zunehmender Transportgeschwindigkeit von 20, 60 und

120 mm/h etwa wie 3 : 2 : 1. Bei den beiden Substanzmengen stimmen die entsprechenden Zählausebeuten jedoch gut überein. In allen Fällen betrug der Fleckendurchmesser 1,7 cm, die Blasengeschwindigkeit 1,5/sec.

Tab. 12

M (Gamma)	v (mm/h)	N (Imp)	t (min)	NE (ipm)	n _{gef.} (ipm)	n _{ber.} (ipm)	η (%)
100	120	55799	60	39	891	$4,873 \cdot 10^5$	0,18
	60	91639	60	39	1488	$4,873 \cdot 10^5$	0,31
	20	294500	120	39	2415	$4,873 \cdot 10^5$	0,50
10	120	8112	60	50	85	$4,873 \cdot 10^4$	0,17
	60	12426	60	50	157	$4,873 \cdot 10^4$	0,32
	20	35880	120	50	249	$4,873 \cdot 10^4$	0,51

5.3 246 Einfluß der Blasengeschwindigkeit

Die Zählausebeute einer Messung hängt schließlich auch noch von der Blasengeschwindigkeit ab, mit der das Zählgas den Methandurchflußzähler durchströmt, wobei die Zählausebeute umso größer ist, je größer die Blasengeschwindigkeit ist. Diese Verhältnisse haben wir in Tab. 13 dargelegt, wo 100 Gamma Eichsubstanz als Substanzfleck von 1,8 cm ø bei drei Blasengeschwindigkeiten mit einem Vorschub von 60 mm/h ausgemessen wurden. Die bei den Blasengeschwindigkeiten von 1/sec, 2/sec und 3/sec erhaltenen Zählausebeuten verhalten sich etwa wie 4 : 5 : 6.

Tab. 13

M (Gamma)	v_{B1} (sec^{-1})	N (Imp)	t (min)	NE (ipm)	$n_{\text{gef.}}$ (ipm)	$n_{\text{ber.}}$ (ipm)	η (%)
100	1	83230	60	40	1347	$4,873 \cdot 10^5$	0,28
100	2	107257	60	61	1727	$4,873 \cdot 10^5$	0,35
100	3	119178	60	79	1907	$4,873 \cdot 10^5$	0,39

Es ist daher eine unabdingbare Voraussetzung, vor der Messung eines T-Präparates die Konstanz der Meßeinrichtung mit Hilfe eines Standards zu überprüfen. Zu diesem Zweck stellt man sich am besten verschiedene Eichstreifen her, die man dann unter den entsprechenden Gesichtspunkten auszählen kann.

5.3 247 Fehlerbetrachtung der Meßergebnisse

Zur Fehlerbetrachtung unseres Meßverfahrens haben wir ein Eichpräparat unter Berücksichtigung der Vorhergehenden gemachten Gesichtspunkten unter konstanten Meßbedingungen achtmal gemessen und die mittlere Abweichung der Einzelmessungen nach Einsetzen in Gl. 9 zu 1,2 % bestimmt.

Im Nachfolgenden bedeutet:

- n = Zahl der Einzelmessungen
- N = gemessene Impulsrate ipm/mg einer Einzelmessung
- M = Mittelwert der Einzelmessungen
- f = Einzelfehler
Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert
- $\sum(f^2)$ = Summe der Fehlerquadrate
- f_m = mittlerer Fehler der Einzelmessung
- G = relativer statistischer Fehler

Tab. 14

n	N	f	(f ²)
1.	10839	+ 171	29241
2.	10554	- 114	12996
3.	10589	- 79	6241
4.	10626	- 42	1681
5.	10539	- 129	16641
6.	10719	+ 51	2601
7.	10612	- 56	3136
8.	10861	+ 193	37249
M = 10668		$\sum(f^2) = 109768$	

$$\hat{r}_m = \sqrt{\frac{\sum(f^2)}{n - 1}} \quad (\text{Gl. 9})$$

$$\hat{r}_m = \sqrt{\frac{109768}{7}} = 125 \text{ ipm/mg}$$

$$\hat{r}_m = 1,2 \%$$

Oft wird auch der relative mittlere Fehler σ angegeben. Dieser ergibt sich nach dem Einsetzen des Mittelwertes M in Gl. 10 zu 0,97 %.

$$\sigma = \frac{100}{\sqrt{n}} \quad (\text{Gl. 10})$$

$$\sigma = \frac{100}{\sqrt{10668}} = 0,97 \%$$

Wie leicht einzusehen ist, wird man bei schwachen Präparaten zur Erzielung einer hohen Meßgenauigkeit möglichst viele Impulse zählen. Im vorliegenden Fall betrug die Meßzeit für eine Einzelmessung 60 min. Bei einem zehnmal so starken Präparat benötigt man bei gleicher Genauigkeit nur noch 6 min.

Bei einem vorgegebenen Fleckendurchmesser von 1,5 cm benötigt man jedoch schon von vornherein eine längere Meßzeit von etwa 60 bis 120 min, die zum vollständigen Abtasten eines T-Präparates bei einer Transportgeschwindigkeit von 120 bis 20 mm/h erforderlich ist.

5.3 3 Autoradiographische Messungen

Zur autoradiographischen Auswertung T-markierter Präparate verwendeten wir die in Abb. 41 gezeigte Versuchsanordnung.

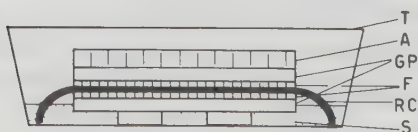


Abb. 41

Versuchsanordnung zur Messung von Radiochromatogrammen
durch Autoradiographie

T	Tank
A	Auflage
GP	Glasplatten
F	Film
RC	Radiochromatogramm
S	Szintillationsflüssigkeit

Bei dieser Technik werden Radiochromatogramm (RC) und Film (F) zwischen zwei Glasplatten (GP) gelegt und mit einer aufgelegten Stahlplatte (A) beschwert. Hierdurch ist die innige Berührung zwischen Radiochromatogramm und Film gewährleistet. Zu den Versuchen wird Agfa-Röntgenfilm SSS-klar verwendet, mit dem sich gute Ergebnisse erzielen lassen. Durch abwechselndes Ubereinanderlegen mehrerer Filme und Radiochromatogramme können auch mehrere Auswertungen gleichzeitig durchgeführt werden. Während der Exposition befindet sich die gesamte Anordnung in einem lichtundurchlässigen Tank (T), der luftdicht abzuschließen ist. Die Expositionszeit beträgt je nach Stärke der einzelnen T-Präparate 2 bis 20 Tage.

Bei der Messung radioaktiver Flecken geringer Aktivität bedienten wir uns eines Kunstgriffes, wie ihn bereits WILSON⁵²⁾ bei ähnlichen Versuchen angewendet hatte. Hierbei lösten wir 3,0 g p-Terphenyl in 1 l Toluol und gaben von dieser Lösung soviel in das Exponiergefäß, daß das Radiochromatogramm während der Exposition von der Szintillationsflüssigkeit (S) durchtränkt ist.

Das Prinzip dieser Szintillationsautoradiographie besteht darin, daß die β -Strahlung des T-Präparates in dem Szintillator Lichtblitze auslöst, die ihrerseits den Film zu schwärzen vermögen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß bei sehr schwachen Präparaten Schwierigkeiten aufgetreten sind, da hierbei infolge der entsprechend längeren Expositionszeiten das Lösungsmittel nicht ohne Einfluß auf die Emulsion des Röntgenfilms geblieben ist.

Die Autoradiographie wurde von uns nur zur qualitativen Messung der T-Präparate herangezogen.

Wie man aus Abb. 42 ersieht, in der ein tritiummarkiertes Resorcin-Präparat sowohl mit Röntgenfilm als auch durch Abtasten mit dem Methandurchflußzähler "sichtbar" gemacht ist, stimmt die Schwärzung auf dem Film mit den Ausschlägen

des Linienschreibers gut überein. Beide Methoden lassen sich also zur gegenseitigen Ergänzung heranziehen.

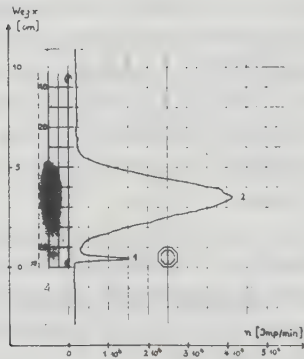


Abb. 42

Messung von Resorcin-T durch Autoradiographie und mit
dem Methandurchflußzähler

- 1 Startfront
- 2 Resorcin-T

5.4 T-Markierung von Gamma-Mengen organischer Verbindungen und ihre Anreicherung durch Normales Erstarren

5.4 1 Darstellung von Reten-T

In Anlehnung an die bei der Markierung von β -Sitosterin mit Tritium im Makromaßstab gemachten Erfahrungen gingen wir dazu über, eine Verbindung aus der Naturstoffklasse im Mikromaßstab mit Tritium zu markieren.

Zu diesem Zweck erhitzen wir Reten in einem Naturstoffgemisch von 200 Gamma in 1 ml Eisessig zusammen mit 0,3 ml THO von 200 mC/ml in Gegenwart eines frisch reduzierten Pt-Katalysators 20 h lang bei 140°C in einem Bombenröhrchen, das intensiv geschüttelt wurde. Zum Schluß wurde nach dem Öffnen des Bombenröhrchens der Inhalt zweimal mit Benzol ausgeschüttelt und die etwa 1 ml betragende benzolische Phase durch zweimaliges Normales Erstarren vom tritiummarkierten Stoffgemisch gereinigt und die markierten Verbindungen an der Oberfläche mit einer Rekord-Spritze abgenommen.

In Abb. 43 ist der Verlauf der Anreicherung in den einzelnen Phasen festgehalten. Nach der ersten Anreicherung (a) erkennt man an der Papierchromatographie in einem Gemisch von Äthanol-Toluol-Wasser (17 : 4 : 1)⁵³⁾ durch Abtasten mit dem Methandurchflußzähler vier radioaktive Flecken auf dem Radiochromatogramm, die von 1 bis 4 durchnummeriert sind. Nach der zweiten Anreicherung (b) ist nur noch wenig vorhanden, und nach der dritten Anreicherung (c) ist schließlich alles aus dem Benzol angereichert worden. Bei jeder Anreicherung wurden etwa 60 mm³ entnommen. Das bedeutet, daß das Substanzgemisch nach zweimaligem

Normalen Erstarren bei einer Entnahme von etwa 0,12 ml aus der benzolischen Phase angereichert worden ist. Die R_f -Werte für die vier radioaktiven Substanzen sind:

$$R_{f1} = 0,0$$

$$R_{f2} = 0,78$$

$$R_{f3} = 0,87$$

$$R_{f4} = 0,98$$

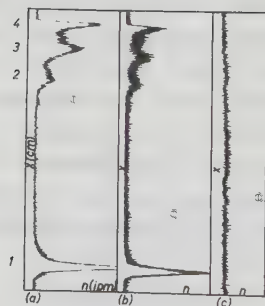


Abb. 43

Anreicherung von Reten-T aus Benzol durch Normales Erstarren

- (a) nach einmaligem Normalem Erstarren
- (b) nach zweimaligem Normalem Erstarren
- (c) nach dreimaligem Normalem Erstarren

Auf dem Radiochromatogramm stellt 3 Reten-T dar. Auf die Identifizierung der restlichen Flecken haben wir verzichtet. Bei einem dieser Flecken dürfte es sich jedoch um Fichtelit-T

handeln, den ständigen Begleiter des Retens. Bei diesem handelt es sich um ein vollkommen hydriertes Reten mit einer zusätzlichen Methylgruppe. Die restlichen zwei Piks gehen wahrscheinlich auf radioaktive Homologe des Retens zurück. Jedoch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß es sich hierbei um radioaktive Verunreinigungen bzw. Zersetzungsprodukte handelt.

5.4 2 Darstellung von β -Sitosterin-T und Resorcin-T

In einer weiteren Versuchsreihe markierten wir analog dem Reten 113 Gamma β -Sitosterin und 96 Gamma Resorcin. Wie wir den Ergebnissen dieser Versuchsreihe in Tab. 15 entnehmen können, lassen sich die beiden Verbindungen als Vertreter verschiedener Stoffklassen nicht unter gleichen Bedingungen markieren. Die Versuche wurden hinsichtlich der Wirkung verschiedener Einflüsse angestellt:

- 1) Zusatz eines Katalysators
- 2) Erhöhung der Temperatur
- 3) Erhöhung der Expositionszeit

Tab. 15

Nr.	Katalysator	T (°C)	t (h)	β -Sitosterin-T	Resorcin-T
1	ohne	RT	48	-	-
2	ohne	145	20	schwach	Zers.
3	ohne	145	40	schwach	Zers.
4	mit	RT	20	-	+
5	mit	RT	40	-	Zers.
6	mit	RT	72	schwach	Zers.
7	mit	145	1	+	+
8	mit	145	24	++	Zers.

Nach der Markierung mit Tritium wurden die beiden Verbindungen zum Schluß in einem aufsteigenden System von Benzol-Butanol-Wasser (9 : 1 : 10) getrennt und von radioaktiven Zersetzungsprodukten gereinigt.

Die beiden Stoffe zeigen nur bei 1 gleiches Verhalten, denn bei Raumtemperatur ohne Katalysator können sie nicht markiert werden.

Aber sonst sind ihre Verhaltensweisen grundverschieden. Das gilt besonders gegenüber der Wirkung eines zugesetzten Katalysators. Während Resorcin bei Zusatz desselben und längerer Einwirkung mit Zersetzung reagiert, beginnt unter diesen Bedingungen β -Sitosterin erst bei erhöhter Temperatur (T) und erhöhter Expositionszeit (t) seine spezifische Aktivität zu steigern. Unter den für Resorcin bereits strengen Versuchsbedingungen nimmt β -Sitosterin noch unbeschadet Tritium auf. Gegenüber Temperaturerhöhung reagiert Resorcin weitaus empfindlicher. Während nämlich bei 2 und 3'- β -Sitosterin erst schwach markiert ist, hat Resorcin bei 145° C bereits Zersetzung erlitten. Aus 5 geht hervor, daß Analoges auch für die Expositionszeit gilt.

Die günstigsten Bedingungen zur Markierung von Resorcin ergeben sich aus 4 bzw. 7. Hiernach führt man die Markierung zweckmäßig unter Zusatz eines Katalysators entweder bei Raumtemperatur und längerer Einwirkung durch oder bei erhöhter Temperatur von 145° C, dann aber nur kurzzeitig. Als weitere Möglichkeit bietet sich die Markierung ohne Katalysator bei erhöhter Temperatur, wobei die Expositionszeit jedoch unterhalb der in 2 verwendeten von 20 h liegen muß.

Für β -Sitosterin ergeben sich die vorteilhaftesten Bedingungen aus 8, wo die Verbindung in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhter Temperatur von 145° C und einer Expositionszeit von 24 h markiert wurde.

Nachdem wir die optimalen Bedingungen zur Markierung dieser beiden Verbindungen gefunden hatten, gingen wir dazu über, geringere Mengen von 18 Gamma β -Sitosterin und 21 Gamma Resorcin mit Tritium zu markieren. Durch Extrapolation der hierbei erhaltenen Aktivitäten liegt die untere Grenze für die Markierung und sichere Identifizierung organischer Substanzspuren bei etwa 1 Gamma. Diese untere Grenze ist gegeben einmal durch die Empfindlichkeit eines organischen Moleküls gegenüber den angewendeten Markierungsbedingungen, denn man kann den Grad der Markierung nicht beliebig hochschrauben, da bei größerem Austausch auch immer die Zersetzung des markierten Moleküls eine Rolle spielt. Zum anderen ist diese Grenze durch die Zählhausbeute des Meßgerätes bedingt.

Während wir bei der Markierung von β -Sitosterin keine Zersetzungsprodukte feststellen konnten, ließen sich diese bei der Markierung von Resorcin in 2 und 3 beim Arbeiten ohne Katalysator mit dem Methandurchflußzähler feststellen. Diese Zersetzungsprodukte ließen sich bereits mit bloßem Auge an ihrer Gelbfärbung in der Nähe der Lösungsmittelfront erkennen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß diese in Gegenwart eines Katalysators nicht aufgetreten sind. Hierfür gibt es zwei Erklärungen. Entweder ist der Verlauf der radioaktiven Zersetzung in Gegenwart eines Katalysators ein anderer oder die betreffenden Zersetzungsprodukte erleiden in Gegenwart eines Katalysators ihrerseits eine weitergehende Zersetzung.

Die Vertreter verschiedener Stoffklassen verhalten sich, wie wir gesehen haben, hinsichtlich der einzelnen Markierungsbedingungen verschieden. So erwies sich in unseren Versuchen das Phenanthrengerüst des β -Sitosterins viel stabiler als das Benzolgerüst des Resorcins mit seinen beiden zur Isomerie befähigten Hydroxylgruppen.

Will man daher den unbekannten Nitrat eines Naturstoff-
genisches mit Tritium markieren, so prüft man vorher an
besten verschiedene Vertreter der zu erwartenden Stoff-
gruppe hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber bestimmten
Markierungsbedingungen, um aus den orientierenden Vorver-
suchen die optimalen Bedingungen festlegen zu können.
In einigen weiteren Untersuchungen haben wir so festge-
stellt, daß die unten aufgeführten Verbindungen noch
empfindlicher reagieren als Resorcin:

Bernsteinsäure
1-Lysin-HCl
1-Leucin
3,4-Asparaginsäure

Das bedeutet, daß eine eventuelle Markierung aliphatischer
Säuren und Aminosäuren von vornherein ohne Katalysator
durchzuführen ist.

Dieses unterschiedliche Verhalten der einzelnen Stoffe
kann man umgekehrt auch dazu ausnutzen, Verbindungen im
Mikromolstab voneinander zu trennen. Während man die
empfindlichere Verbindung durch Erhitzen im Elektronenstrahl
unter verschärften Bedingungen aus der Lösung entfernt,
bleibt die stabilere radioaktiv zurück.

3.4 Herstellung von Resorcin-T, Hydrochinon-T und Phenolphthalein-T³⁴⁾

In dieser Versuchsaufgabe arbeiteten wir nicht wie vorher
zu essigsäurem, sondern in alkalischem Medium, so daß die
Anreicherung der T-markierten Polyphenole und die Reinigung
des überschüssigen Wassers durch Normales Erstarrten gleich
aus der betreffenden Lösung durchgeführt werden konnte.
Hier zeigt sich wieder der Vorteil des Normalen Erstarrtens

gegenüber der Destillation, die bei der Lösung dieser Probleme versagt hätte.

Bei den folgenden Austauschversuchen untersuchten wir den Einfluß folgender Faktoren:

- 1) Alkalisches Medium
- 2) Aktivität des verwendeten THO
- 3) Pt-Katalysator
- 4) Temperatur
- 5) Expositionszeit

Wie es sich zeigte, wirken alle in der Richtung, daß unter ihrem Einfluß die OH-Bindung zunehmend gelockert wird und dementsprechend auch der Austauscheffekt vergrößert werden kann. Das geht dann in einigen Fällen so weit, daß empfindliche Moleküle radioaktive Zersetzung erleiden. Aus diesem Grunde unterließen wir in einigen Fällen die Anwendung eines Katalysators.

5.4.31 Austauschversuche in THO von 200 mg/ml

Die markierten Verbindungen wurden sowohl radiochromatographisch als auch durch Ablesen mit dem Methandurchflußzähler ausgewertet. Als ein Beispiel ist in Abb. 42 das Ergebnis dieser beiden Analysemethoden aufgezeichnet.

Bevor jedoch die Aktivität der einzelnen Substanzflecken bestimmt werden konnte, mußten sie von eventuellen radioaktiven Verunreinigungen durch papierchromatographische Verfahren gereinigt werden. Dies erfolgte so, daß die Endvolumina von etwa 20 mm³ auf die Startlinie von 204g% K₂S-Papier aufgegeben und in einem Gemisch von Benzol-Butanol-Wasser (9 : 1 : 10) chromatographiert wurden. Vor dem Entwickeln wurden Spuren von THO mit Start mit dem Kohn beseitigt. Nach dem Auswaschen der Radiochromatogramme erfolgte die Identifizierung der T-markierten Flecken gegebenenfalls noch durch Farbreaktion⁽⁷⁾.

Bei der Durchführung dieser Austauschversuche stellte sich heraus, daß der Austauscheffekt durch Arbeiten in n/20 alkalischer Lösung wesentlich vergrößert werden kann. Zur Steigerung des Austauscheffektes lag es außerdem nahe, höher aktives THO sowie einen Pt-Katalysator zu verwenden.

5.4 32 Katalytische Austauschversuche in THO von 5 C/ml

Die Austauschversuche dieser Versuchsreihe fanden in über-schwerem Wasser höherer Aktivität von 5 C/ml, in alkalischem Medium sowie in Gegenwart eines Pt-Katalysators statt. Hierbei traten zwei Effekte auf, die sich gegenseitig über-lagerten: Austausch und Zersetzung. So wurde durch Tempera-tursteigerung nicht nur der T-Austausch, sondern auch die radioaktive Zersetzung des Resorcins gefördert (Tab. 16).

Tab. 16

Nr.	Temp. (°C)	Zeit (h)	Farb- reaktion	Radioakt. Nachweis
1	ZT	1/4	+	schwach
2	ZT	40	schwach	+
3	180	48	-	-

Bei 1 reicht die kurze Einwirkung von einer Viertelstunde noch nicht zu einer nennenswerten Markierung bei Zimmer-temperatur aus. Während bei 2 eine gute Markierung erzielt wird, setzt bei der längeren Exposition von 40 h gleich-zeitig eine merkliche Zersetzung des Resorcins ein. Unter den verschärften Versuchsbedingungen von 3 schließlich, wo die Markierung bei 180° C erfolgt, ist die Zersetzung

soweit fortgeschritten, daß das Resorcin durch Farbreaktion nicht mehr nachzuweisen ist, d.h. es ist vollständig zerstört worden.

Die CH-Bindung organischer Moleküle, die durch die β -Strahlung des THO sowie durch einen zugesetzten Pt-Katalysator bereits gelockert ist, kann durch Erhöhung der Versuchstemperatur einerseits und der Expositionszeit andererseits völlig gesprengt werden. Aus diesem Grunde wurde in der anschließenden Versuchsreihe die Anwendung eines Pt-Katalysators unterlassen.

5.4 33 Austauschversuche in THO von 5 C/ml ohne Katalysator

Wie aus den Ergebnissen der Tab. 17 zu erkennen ist, konnte in Abwesenheit eines Pt-Katalysators der Austausch-effekt in 2 durch längere Versuchsdauer und in 3 durch Temperaturerhöhung verbessert werden, ohne daß diesmal eine völlige Zersetzung des Resorcins stattgefunden hätte.

Zur Bestimmung der unter verschiedenen Versuchsbedingungen erzielten spezifischen Aktivitäten wurden die einzelnen tritiummarkierten Resorcin-Flecken nachträglich mit Methanol eluiert und aus der Höhe der Extinktionsmaxima bei 375 m μ die einzelnen Mengen bestimmt. So verhielten sich in vorliegender Versuchsreihe die spezifischen Aktivitäten von Resorcin-T bei Steigerung der Versuchsbedingungen wie 1 : 5 : 30.

Tab. 17

Nr.	1	2	3
Menge (Gamma)	87	98	80
Temperatur (°C)	ZT	ZT	100
Zeit (h)	1/2	10	1
Farbreaktion	+	+	+
Radioaktiver Nachweis	+	+	+
Zählausbeute (%)	0,35	0,35	0,35
Spez. Akt. (ipm/mg)	$1,238 \cdot 10^6$	$5,618 \cdot 10^6$	$37,575 \cdot 10^6$
Spez. Akt. ($\mu\text{C/mg}$)	0,56	2,53	16,93

In Abb. 44 ist die Aktivitätsverteilung eines Radiochromatogramms nach dem Abtasten mit dem Methandurchflußzähler zu erkennen.

In diesem Radiochromatogramm bezeichnet Ausschlag 1 den Start. Hierbei kann es sich um tritiummarkierte Hydroxylgruppen des Papiers oder um ein radioaktives Zersetzungsprodukt des Resorcins handeln. Ausschlag 2 geht auf tritiummarkiertes Resorcin zurück. Bei Ausschlag 3 schließlich liegt ein radioaktives Zersetzungsprodukt des Resorcins vor, daß in einigen Fällen bereits an seiner Gelbfärbung nahe der Lösungsmittelfront erkannt werden konnte.

Nach theoretischen Überlegungen sowie den analytischen Ergebnissen⁵⁴⁾ zu schließen, handelt es sich bei dem radioaktiven Zersetzungsprodukt offenbar um ein Chinon, das aus mehreren Ringen nach Art eines Diphenyls mit vielen Hydroxylgruppen aufgebaut ist.

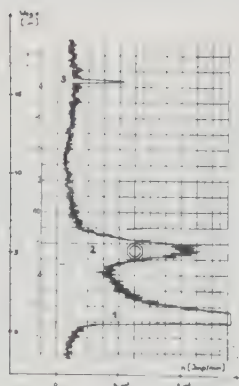


Abb. 44

Messung von Resorcin-T und radioaktivem Zersetzungs-
produkt mit dem Methandurchflußzähler

- 1 Start
- 2 Resorcin-T
- 3 Zersetzungsprodukt

Auch innerhalb einer Stoffklasse ist bei homologen Verbindungen oft ein unterschiedliches Verhalten bei der T-Markierung unter verschiedenen Bedingungen zu beobachten. Dies geht aus den Ergebnissen einer Versuchsreihe hervor, die in Tab. 18 dargelegt sind.

Es ist unschwer zu erkennen, daß die in 1 bei der Markierung von Resorcin angewendeten Markierungsbedingungen für die Markierung von Hydrochinon und Pyrogallol bereits zu streng sind. Bei 3 hat Hydrochinon bereits Zersetzung erlitten.

Das bedeutet, daß Hydrochinon und Pyrogallol empfindlicher sind als Resorcin und daher zweckmäßig unter den in 2 und 4 aufgeführten milderen Versuchsbedingungen zu markieren sind.

Tab. 18

Nr.	Markierter Stoff	Temp. (°C)	Zeit (h)	Farb- reakt.	Radioakt. Nachweis	R _f -Wert
1	Resorcin	ZT	70	+	+	0,58
2	Hydrochinon	ZT	2	+	schwach	0,41
3	Hydrochinon	ZT	40	-	-	
4	Pyrogallol	ZT	1/4	+	schwach	0,16

5.5 Anreicherung von Tritium aus überschwerem Wasser

Seit Zunahme der Bombentests, bei denen enorme Mengen Tritium in Freiheit gesetzt wurden - durch die "Operation Castle" im Jahre 1954 waren es allein 25 kg⁵⁵⁾ -, hat sich die Notwendigkeit zur Überwachung des Tritiumgehalts im Binnenwasser ergeben. Die Weichheit der β -Strahlung von Tritium macht dabei jedoch die Anwendung eines geeigneten Anreicherungsverfahrens in Kombination mit der low-level-Zählmethode erforderlich.

Bisher wurden bereits Anreicherungsversuche durch Elektrolyse und Destillation vorgenommen. Gerade hier können jedoch die Kristallisationsverfahren ungleich bessere und billigere Möglichkeiten eröffnen. Aus diesem Grunde haben wir Versuche zur Anreicherung von Tritium aus überschwerem Wasser durch Normales Erstarren unternommen und hierzu in einem PVC-Schlauch von 16 mm Durchmesser 50 ml THO mit einer spezifischen Aktivität von 0,1 $\mu\text{C}/\text{ml}$ bei einer Rührgeschwindigkeit von 6500 U/min mit 3 cm/h normal erstarrt.

Nach dem Zerschneiden des Schlauches in vier Abschnitte kann die Aktivität der einzelnen Fraktionen untersucht und eine Aussage über die Anreicherung gemacht werden. In Ermangelung einer geeigneten Meßapparatur ausreichender Empfindlichkeit haben wir die Aktivitätsmessungen zunächst zurückgestellt; diese werden jedoch inzwischen durchgeführt⁵⁶⁾.

Theoretisch läßt sich vorhersagen, daß das Normale Erstarren zu einer nicht mehr zu überbietenden Anreicherungs-methode wird, wenn das System $\text{T}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ beim Abkühlen nach Art des Zustandsdiagramms in Abb. 2 eine reine Komponente abscheidet. In diesem Fall kristallisiert zunächst reines H_2O aus, denn bei der vorliegenden Aktivität haben wir ein Gemisch vor

uns, bei dem auf $1,7 \cdot 10^{10}$ H_2O -Moleküle 1 T-Atom entfällt. Das bedeutet eine äußerst geringe T-Konzentration und damit die Gewähr dafür, daß bereits durch einmaliges Normales Erstarren eine optimale Anreicherung zu erreichen ist.

Theoretische Überlegungen in Anlehnung an das System $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ laufen jedoch darauf hinaus, daß die beiden Verbindungen T_2O und H_2O beim Abkühlen eventuell feste Lösungen bilden. In diesem Fall ist natürlich zur Anreicherung des Tritiums das Ring-Eiszonenschmelzen vorzuziehen.

6 Das Ring-Eiszonenschmelzen

6.1 Trennung von Mischkristallen durch Zonenschmelzen

Zum Unterschied vom bisher betrachteten Fall, wo beim Erstarren eines Stoffpaares A und B je nach Zusammensetzung der Ausgangslösung bzw. Ausgangsschmelze reiner Stoff A oder B auskristallisiert (Abb. 2), sei hier ein System betrachtet, bei dem die beiden Stoffe beim Abkühlen feste Lösungen bilden. Im einfachsten Fall ist dies eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, wie es in Abb. 45 schematisch dargestellt ist.

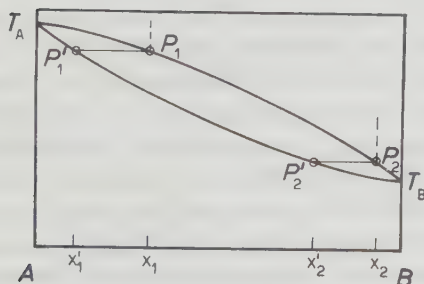


Abb. 45

Zustandsdiagramm eines binären Stoffsystems

A und B bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen

Auch hier läßt sich beim Abkühlen des flüssigen Stoffgemisches eine Vorhersage über das Verhalten der beiden Stoffe A und B treffen. Kühlt man nämlich die flüssige Mischung ab, so scheidet sich unabhängig von der Ausgangskonzentration immer der Stoff mit höherem Schmelzpunkt bevorzugt ab. Ob man nun von der Ausgangskonzentration x_1 oder x_2 ausgeht, in beiden Fällen ist es ein Mischkristall, der an A angereichert ist. Wie sich aus dem Zustandsdiagramm ergibt, entspricht die Zusammensetzung der ersten Mischkristalle derjenigen von P'_1 oder P'_2 auf der Soliduskurve.

Bei der Betrachtung dieser Verhältnisse erkennt man sofort, daß hier das Normale Erstarren als Trennmethode nicht sonderlich geeignet ist. Denkt man sich nämlich das Erstkristallinat entfernt, was im Experiment dadurch geschieht, daß die ersten Kristalle durch eine zweite Kristallisationsschicht an der Gleichgewichtseinstellung mit der Restflüssigkeit gehindert werden, so kommt es bald dazu, daß die ausgeschiedenen Kristalle gleiche Zusammensetzung besitzen wie die Ausgangslösung. Dies erfolgt umso schneller, je schmaler das linsenförmige Übergangsgebiet ist, das von Liquidus- und Soliduskurve eingeschlossen wird. In diesem Fall werden also am Substanzbarren die Konzentrationen der beiden Erstkristallisate mit x'_1 und x'_2 mehr oder weniger schnell in die entsprechenden Ausgangskonzentrationen x_1 und x_2 übergehen. Erst wenn die Schmelze das Ende des Substanzbarrens erreicht hat, kann beim erneuten Durchgang einer Schmelzzone der vorhergehende Trenneffekt verbessert und der gelöste Stoff allmählich angereichert werden.

In einem solchen Fall ist das Zonenschmelzen dem Normalen Erstarren überlegen, da es den Einzeleffekt in einem Arbeitsgang zu vervielfachen erlaubt. Hierzu läßt man das Substanzrohr durch ein System ringförmiger Heizungen und

Kühlungen wandern, wobei sich an der Stelle der Heizungen im Substanzbarren flüssige Schmelzzonen ausbilden. Dabei tritt eine Vervielfachung des Trenneffekts während eines Arbeitsganges ein, da die nachfolgende zweite und jede weitere Zone in ein bereits vorgereinigtes Gebiet eintritt. Nach einer bestimmten Zahl n erreicht der Reinigungsprozeß einen stationären Zustand.

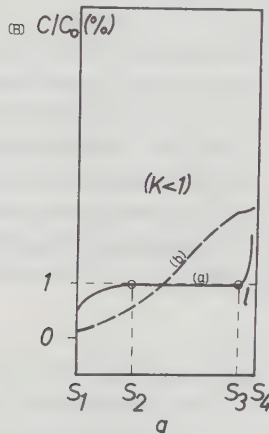


Abb. 46

Schematische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse eines gelösten Stoffes B nach dem Zonenschmelzen

- (a) nach dem Durchgang von 1 Zone
- (b) nach dem Durchgang von n Zonen

In Abb. 46 ist der Konzentrationsverlauf der Beimengung B mit ($K_{\text{eff}} < 1$) nach dem Durchgang von 1 Zone (a) und n Zonen (b) aufgezeichnet. Die Konzentration von B ist als Verhältnis C/C_0 auf der Ordinate gegen die relative Längenkoordinate g aufgetragen. Wir unterscheiden im

Diagramm drei Bereiche. Im Abschnitt S_1-S_2 besitzt der Substanzbarren nach dem Durchgang von 1 Zone eine Konzentration, die kleiner als die Ausgangskonzentration C_0 ist und mit $K_{\text{eff}} \cdot C_0$ beginnt. Es schließt sich der Bereich S_2-S_3 mit unveränderter Ausgangskonzentration C_0 an. Am Ende befindet sich der Bereich S_3-S_4 , in dem Normales Erstarren eingetreten ist. Hier zeigt die Kurve einen Konzentrationsverlauf, wie wir ihn bereits beim Normalen Erstarren (Abb. 4) kennengelernt haben. Dieser Bereich besitzt genau die Länge 1 der Schmelzzone, die durch den Substanzbarren hindurchgewandert ist. Mit zunehmender Zahl von Schmelzonen erreicht die Beimengung B einen Konzentrationsverlauf, bei dem S_2-S_3 immer mehr zusammengeschrunpft ist, während sich S_1-S_2 verbreitert hat. Der Wert für C/C_0 wird gegen Ende immer größer, ein Zeichen dafür, daß die Beimengung zunehmend angereichert worden ist. Der anfänglich konkave Kurvenverlauf geht allmählich in einen konvexen über und erreicht schließlich einen stationären Endzustand, bei dem sich am Anfang des Substanzbarrens die Komponente A in reiner Form vorfindet.

Die mathematische Behandlung des Konzentrationsverlaufs nach einmaligem Durchgang einer Schmelzzone erfolgt in der Weise, daß für S_3-S_4 Gl. 4 für Normales Erstarren anzuwenden ist, während für S_1-S_3 folgende Beziehung^{3c)} gilt:

$$C/C_0 = 1 - (1 - K_{\text{eff}}) \cdot e^{-K_{\text{eff}} \cdot x/l} \quad (\text{Gl. 11})$$

Nach Einführung der relativen Länge $g = x/L$ ergibt sich hieraus:

$$C/C_0 = 1 - (1 - K_{\text{eff}}) \cdot e^{-K_{\text{eff}} \cdot g \cdot L/l} \quad (\text{Gl. 12})$$

Hierbei ist

C	=	Konzentration der Beimengung
C_0	=	Ausgangskonzentration der Beimengung
K_{eff}	=	effektiver Verteilungskoeffizient
l	=	Länge der Schmelzzone
x	=	Längenkoordinate
L	=	Länge des Substanzbarrens
g	=	relative Längenkoordinate

Wie beim Normalen Erstarren hängt auch hier der Trenneffekt in erster Linie vom effektiven Verteilungskoeffizienten K_{eff} ab. Je mehr dieser von 1 abweicht, umso schneller und intensiver erfolgt die Reinigung. Weiter spielt das Verhältnis L/l eine Rolle, da in diesem Fall der optimale Trenneffekt umso später erreicht wird, je größer dieses Verhältnis ist.

6.2 Bau der Ring-Eiszonenschmelzapparatur

Das Eiszonenschmelzen ist eine Methode zur Trennung von Stoffgemischen, die unterhalb Raumtemperatur erstarren. Von einer normalen Zonenschmelzapparatur unterscheidet sich eine Eis-Zonenschmelzapparatur also lediglich durch die Art des Kühlsystems. Während beim Zonenschmelzen Leitungswasser als Kühlmittel verwendet wird, muß beim Eis-Zonenschmelzen ein umfangreiches Tiefkühlsystem angeschlossen werden. Hierdurch werden Lösungen zunächst in einen Eisbarren verwandelt, der dann anschließend dem Durchgang von Schmelzzonen unterworfen wird.

Von H. RÖCK⁵⁷⁾ stammte der Vorschlag für eine einstufige Apparatur zur Reinigung von Stoffen, deren Schmelzpunkte unterhalb Raumtemperatur liegen. Hierbei befindet sich die Substanz in einem Ringspalt, der von außen durch ein Kältebad gekühlt wird, während von innen die Schmelzzone durch einen beweglichen Heizer erzeugt wird.

Diese Apparatur ist wie die Zonenschmelzapparaturen anderer Autoren^{3d, 58-60)} mit nur einer Schmelzzone bestückt. Obwohl es leicht einzusehen ist, daß der Trenneffekt mit der Anzahl der Schmelzzonen steigt, halten sich auch heute noch manche Autoren fest an diesem einstufigen Prinzip und das, obschon bereits einige geeignete Vorschläge für eine mehrstufige Apparatur^{18, 19, 42, 61, 62)} gemacht worden sind, die die Trennprobleme eleganter und einfacher zu lösen vermögen. Den bei der einstufigen Apparatur erforderlichen höheren Zeitaufwand sucht man durch größere Wanderungsgeschwindigkeiten wieder auszugleichen. Dies muß aber - mehr noch als beim Normalen Erstarren mit den günstigeren Diffusionsverhältnissen - zu einer Verschlechterung des Trenneffektes führen.

Weiterhin verzichteten die genannten Autoren auf eine Kühlung

der Schmelzzonenenden, wodurch eine breite und nur unscharfe Schmelzzone entsteht. Beides ist jedoch einer guten Diffusion in der Schmelzzone abträglich.

H. SCHILDKNECHT und A. MANN⁶³⁾ entwickelten bereits eine mehrstufige Eiszonenschmelzapparatur, mit der ihnen die Anreicherung von Ascorbinsäure, Chinonen, Aldehyden, Enzymen, Bakterien, Bakteriophagen und Plankton aus wäßriger Phase und von Thiophen aus Benzol gelang.

Wir haben nunmehr eine ringförmige Eiszonenschmelzapparatur entwickelt, die gegenüber der nur halbautomatisch arbeitenden Längsapparatur vollautomatisch betrieben werden kann. Die Kühl- und Heizkapazität wird bei dieser Apparatur vollständig ausgenutzt, und obendrein gestaltet sich die Anordnung der Ringapparatur weitaus raumsparender.

Der Aufbau der Apparatur (Abb. 47) läßt folgende Elemente erkennen:

1. Kühlsystem
2. Heizsystem
3. Substanzbehälter
4. Transportsystem

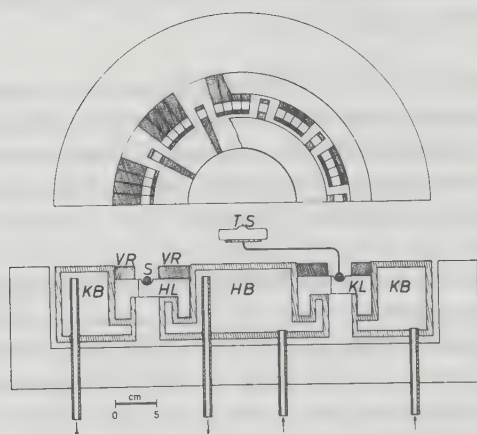


Abb. 47

Aufsicht und Querschnitt der Ring-Eiszonenschmelzapparatur

KB	Kühlbehälter
KL	Kühlkammern
HB	Heizbehälter
HL	Heizkammern
VR	Verbindungsring
TS	Transportsystem
S	Substanzbehälter

6.2 1 Das Kühlsystem

Das Kühlsystem besteht aus dem Kühlbehälter (KB), dem größeren der beiden Ringe, die aus Rotguss gefertigt sind. Durch die beiden Leitungen am Unterteil des Kühlbehälters erfolgt der Zu- und Ablauf der Kühlsole (Methanol), durch die das gesamte Kühlsystem gekühlt wird. Der Kühlbehälter ist gegen den Heizbehälter (HB), den kleineren der beiden

Ringe, durch eine Schicht Steinwolle zwischen den beiden Ringen und der Schamottekapsel abisoliert. Zusätzlich befindet sich das gesamte System in einem luftdichten Corblanit-Behälter mit Trockenmittel zum Schutz gegen Luftfeuchtigkeit.

In der Rinne an der Innenseite des Kühlbehälters befinden sich die Kühllamellen (KL), die wie die Heizlamellen (HL) ebenfalls aus Rotguß gefertigt sind. Die einzelnen Lamellen können nach Art eines Modellbaukastens beliebig ausgewechselt und in verschiedener Anordnung befestigt werden, jedoch immer so, daß zwischen den jeweiligen Lamellen des Kühl- und Heizsystems ein schmales Luftpolster zur Isolierung bleibt. Der Abstand zwischen Kühl- und Heizlamellen ist so zu bemessen, daß einerseits eine möglichst schmale Heizzone erzeugt wird und andererseits eine ausreichende Isolation gewährleistet ist.

6.2 2 Das Heizsystem

Im Prinzip gleichartig aufgebaut ist das Heizsystem, das aus dem Heizbehälter mit den entsprechenden Heizlamellen besteht. Die Heizlamellen befinden sich ebenfalls in einer Rinne, die sich an der Innenseite des Heizbehälters befindet. Bei unseren Versuchen verwendeten wir ein System mit 14 Heizlamellen entsprechend 14 Schmelzzonen, die gleichmäßig auf den Ring verteilt waren. Der Heizbehälter ist durch die Zulaufe an seinem Unterteil mit einem regelbaren Thermostaten verbunden.

Die Kühllamellen einerseits und die Heizlamellen andererseits werden untereinander durch Auflegen eines Verbindungsringes (VR) miteinander verbunden. Hierdurch wird eine einwandfreie Halterung der Lamellen und eine bessere Kapazität innerhalb des Kühl- und Heizsystems erreicht.

6.2 3 Der Substanzbehälter

Die aus dem Kühl- bzw. Heizsystem hervortretenden Kühl- bzw. Heizlamellen besitzen alle eine halbkreisförmige Rinne, die zur Aufnahme des Substanzbehälters (S) mit einem mittleren Durchmesser von etwa 22 cm dient. Je nach der Größe der Rinne können entsprechende Substanzbehälter verwendet werden.



Abb. 48

Aufgeschliffenes Ring-Substanzschiffchen

Als Substanzbehälter finden ringförmige Substanzrohre (Abb. 50) verschiedenen Rohrdurchmessers Verwendung. Vorteilhaft kann man auch mit aufgeschliffenen ringförmigen Substanzschiffchen (Abb. 48) der gleichen Größenordnung arbeiten. Diese erhält man aus den entsprechenden Substanzrohren durch nachträgliches Aufschleifen. Die

Abdichtung dieser Substanzschiffchen erfolgt durch eine Plexiglas-Auflage oder mit einem PVC-Schlauch, der in die Öffnung des Substanzschiffchens hineingedrückt wird. Beim Arbeiten mit radioaktivem Material hat sich die Verwendung eines PVC-Schlauches als Substanzbehälter bewährt.

6.2 4 Das Transportsystem

Innerhalb des Kühlraums befindet sich als Transportsystem (TS) ein Synchronmotor, der über ein Zahnrad mit einem Stahlbügel verbunden ist. Durch den Stahlbügel wird der Substanzbehälter mit einer bestimmten Wanderungsgeschwindigkeit durch die Rinne gezogen bzw. geschoben. Durch Zahnräder verschiedener Durchmesser lassen sich die Wanderungsgeschwindigkeiten beliebig variieren. Bei unseren Versuchen arbeiteten wir vornehmlich mit einer Geschwindigkeit von 6 mm/h.

In Abb. 49 ist die gesamte Versuchsanordnung abgebildet. Links im Vordergrund befindet sich das zweistufige Kühlaggregat, das mit Frigen 22 (CHF_2Cl) als Kühlmittel arbeitet und mit dem dahinterstehenden isolierten Solebehälter verbunden ist. Dieser Solebehälter speist über die entsprechenden Leitungen das Kühlsystem mit Kühlsole. In der Mitte erkennt man den Behälter, der die Ring-Eiszonenschmelzapparatur enthält. Rechts steht der regelbare Thermostat, der mit den Zuleitungen des Heizsystems verbunden ist.

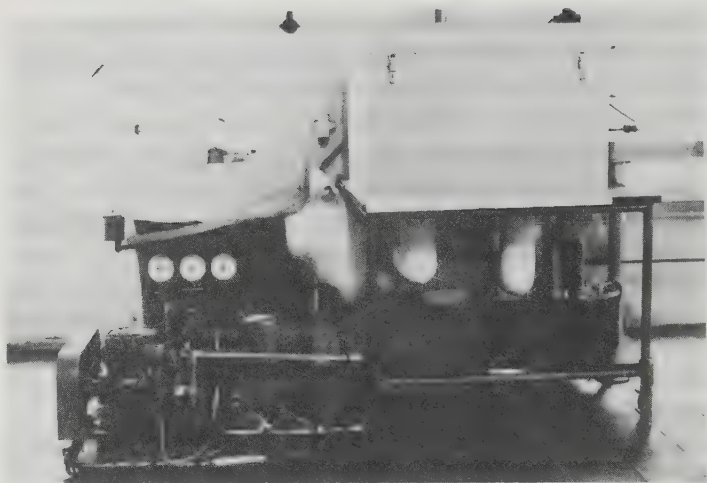


Abb. 49

Ring-Eiszonenschmelzapparatur

6.3 Testversuche mit der Ring-Eiszonenschmelzapparatur

Mit Hilfe von Walrat als Testsubstanz, die bis zur Hälfte in ein ringförmiges Substanzrohr eingefüllt war, wurde die Wirksamkeit der Apparatur hinsichtlich ihres Warmekontaktes geprüft. Wie sich aus Abb. 50 erkennen läßt, haben die Zonen längs des Substanzrohres eine konstante Länge, was darauf hindeutet, daß das Substanzrohr mit den Kühl- und Heizlamellen guten Kontakt besitzt und daß eventuelle kleine Unebenheiten des sonst planen Substanzrohres keinen negativen Einfluß auf die Ausbildung der einzelnen Schmelzzonen haben.

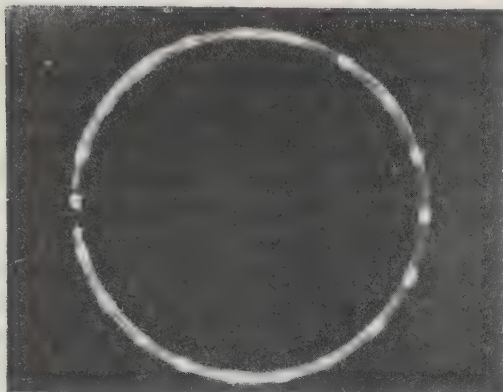


Abb. 50

Ringförmiges Substanzrohr mit Walrat-Testsubstanz

Im Anschluß hieran wurde die Wirkungsweise der Apparatur durch Anreicherungen gefärbter Substanzen aus Benzol bzw. Wasser getestet. Der Trenneffekt konnte auf diese Weise bequem mit dem Auge verfolgt werden. Im Rahmen dieser Versuche wurden folgende Anreicherungen durchgeführt:

1. Sudan III aus 1 ml einer 0,01%igen benzolischen Lösung
2. Dithizon aus 1 ml der gleichen Lösung
3. 2,4 mg A-Kohle aus 1 ml Benzol
4. Methylenblau aus 8 ml einer 0,01%igen wäßrigen Lösung

Bei den Versuchen 1 bis 3 reichte der Durchgang von 10 Schmelzzonen zur Anreicherung aus. Die Temperatur der Kühlflamellen betrug hierbei -10°C bei einer Länge der Kühlzonen von 35 mm. Bei einer Temperatur der Heizlamellen von $+30^{\circ}\text{C}$ betrug die Länge der Schmelzzonen 10 mm.

Bei Anreicherungen aus wäßriger Phase wurden die Versuchsbedingungen so geändert, daß die Temperatur der Kühl-lamellen auf -15°C gesenkt und die der Heizlamellen auf $+40^{\circ}\text{C}$ erhöht wurde. Die Länge der Kühlzonen betrug dabei 40 mm, die Länge der Schmelzzonen dementsprechend nur noch 5 mm.

Als Testsubstanz dienten 8 ml einer 0,01%igen wäßrigen Methylenblau-Lösung. Diese wurden in einem PVC-Schlauch zonengeschmolzen. Nach dem Durchgang von 42 Schmelzzonen war der blaue Farbstoff am Schwanz des Schlauches angereichert worden (vgl. auch Abb. 51).

6.4 Ring-Eiszonenschmelzen von überschwerem Wasser

In Verbindung mit den T-Austauschversuchen ergibt sich die Notwendigkeit, das überschwere Wasser von Spuren radioaktiver Verunreinigungen zu säubern. Die Reinigung durch Ring-Eiszonenschmelzen ist besonders dann angezeigt, wenn es sich um essigsaure Lösungen handelt und das Normale Erstarren nicht angewendet werden kann.

Beim Ring-Eiszonenschmelzen reichert sich die radioaktive Verunreinigung mit ($K_{\text{eff}} < 1$) am Schwanz des Substanzringes an (Abb. 51).

Gleichzeitig findet eine Anreicherung des Tritiums im überschweren Wasser statt. Wie in Abschn. 5.5 bereits diskutiert wurde, dürfte Tritium ein ($K_{\text{eff}} > 1$) besitzen und wird sich daher am Kopf des Ringes anreichern (Abb. 51), so daß das überschwere Wasser im Verlauf des Ring-Eiszonenschmelzens hier immer "heißer" wird.

Auf diese Weise läßt sich also in einem Arbeitsgang ein zweifacher Effekt erzielen:

1. Reinigung des überschweren Wassers von Spuren radioaktiver Verunreinigungen
2. Anreicherung von Tritium im überschweren Wasser

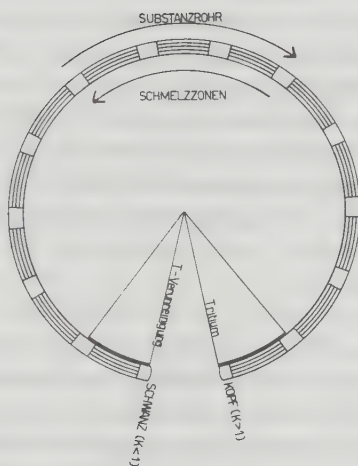


Abb. 51

Schematische Darstellung des Ring-Mischonenschmelzens von überschwerem Wasser

Wegen des Fehlens einer T-Meßapparatur ausreichender Genauigkeit konnten diese Versuche noch nicht durchgeführt werden; sie sind inzwischen jedoch im Gange⁵⁶⁾.

6.5 Vergleich zwischen Normalem Erstarren und Zonenschmelzen

Der Hauptunterschied zwischen Normalem Erstarren und Zonenschmelzen besteht in den unterschiedlichen Diffusionsverhältnissen. Während beim Normalen Erstarren die Diffusion durch Rühren vergrößert werden kann, ist diese Möglichkeit beim Zonenschmelzen nicht vorhanden. Hier ist die einzige Möglichkeit zum Konzentrationsausgleich in der Schmelzzone die Diffusion und Konvektion der flüssigen Phase. Die Diffusion läßt sich lediglich durch Vorgabe möglichst schmaler Schmelzonen beeinflussen, wodurch der Diffusionsweg verkleinert wird. Außerdem wählt man neben niedrigen Kühltemperaturen hohe Heiztemperaturen, um auf diese Weise in der Schmelzzone eine möglichst effektive Konvektion zu erzeugen. Durch Verringerung der Wanderungsgeschwindigkeit wird der Konzentrationsausgleich in der Schmelzzone noch begünstigt. Das bedingt jedoch einen Zeitaufwand, der etwa um den Faktor 10 bis 100 höher ist als beim Normalen Erstarren.

Hinsichtlich des Trenneffektes gilt beim Zonenschmelzen das gleiche wie beim Normalen Erstarren, daß nämlich mit steigender Verdünnung der Ausgangskonzentrationen sowie bei kleineren Wanderungsgeschwindigkeiten der Trenneffekt verbessert wird.

Wie beim Normalen Erstarren auch spielen beim Zonenschmelzen die Viskosität der Schmelze und der Rohrdurchmesser die gleiche Rolle.

Ist das Zustandsdiagramm eines Stoffsystems bekannt, so kann man leicht dem einen oder anderen Verfahren den Vorzug geben. Vergleicht man nämlich die durch Normales Erstarren (Abb. 4) und durch Zonenschmelzen (Abb. 46) erhaltenen Konzentrationskurven, so erkennt man die weitaus bessere Trennwirkung des Normalen Erstarrens,

soweit es sich um eutektische Systeme handelt. Umgekehrt ist bei der Trennung von Mischkristallsystemen das Zonenschmelzen vorzuziehen. Meist ist das betreffende Zustandsdiagramm jedoch unbekannt, weshalb man die Wirkungsweise beider Verfahren besser anhand der im Experiment erzielten Ergebnisse prüft.

Grundsätzlich wendet man zur Anreicherung von Substanzspuren aus einer größeren Menge Lösungsmittel besser das Normale Erstarren an, während bei der Höchstreinigung von Stoffen das Zonenschmelzen vorzuziehen ist.

Mit Vorteil kombiniert man auch die beiden Verfahren, indem man aus dem in einem Substanzrohr befindlichen Substanzgemisch die leichter abtrennbaren Komponenten zunächst durch Normales Erstarren abtrennt, anschließend das Substanzrohr mit der vorgereinigten Substanz abschnilt und nunmehr von den schwerer abtrennbaren Verunreinigungen durch Zonenschmelzen reinigt.

Von Fall zu Fall wird man sich auch von anderen Gesichtspunkten, wie Durchsatz u.a., leiten lassen und in besonderen Fällen auch Erscheinungen wie den Substanztransport beim Zonenschmelzen nicht unberücksichtigt lassen.

Wenn die beiden Verfahren auch nicht wie das Kolonnenkristallisieren kontinuierlich arbeiten, so stellen sie doch in jedem Fall schonende, fast vollautomatisch arbeitende Trennverfahren dar, die eine 100%ige Rückgewinnung des Ausgangsmaterials ermöglichen, wobei die Durchführung der einzelnen Arbeitsprozesse außerordentlich sauber und übersichtlich erfolgt.

Je nach den physikalischen und chemischen Eigenschaften der zu trennenden Stoffgemische lassen sich die beiden Verfahren gegebenenfalls auch mit anderen Trennverfahren koppeln, wie:

Säulenchromatographie
Dünnschichtchromatographie
Papierchromatographie
Gaschromatographie
Gefriertrocknung
Destillation
amplified distillation¹⁸⁾

EXPERIMENTELLER TEIL

E 1 Die Erstarrungsapparaturen

E 1.1 Bau der Erstarrungsapparaturen

Alle Erstarrungsapparaturen wurden im Prinzip nach dem in Abb. 6 ersichtlichen Bauschema konstruiert. Das Skelett jeder Apparatur ist ein hinreichend langer und stabiler Stativstab, an dem die jeweiligen Bauelemente montiert werden können.

Die Größe des Dewargefäßes, das direkt auf dem Stativsockel steht, richtet sich in Form und Fassungsvermögen nach der Menge des zu erstarrenden Materials. Im allgemeinen verwendeten wir Gefäße mit einem Fassungsvermögen von 0,5 bis 4,0 l.

Ebenso richtet sich die Länge und der Durchmesser des Kupferrohres nach der Form des Substanzschiffchens, letztlich also wieder nach der Substanzmenge. Das Rohr ist so bemessen, daß es das Substanzrohr möglichst eng umschließt, ohne es jedoch während des Senkvorganges abzuklemmen. Bei größeren Rohrdurchmessern, etwa ab 20 mm, arbeitet man am besten ohne Kupferrohr, da bei diesen Dimensionen die Substanzrohre auch ohne Führung sicher absinken können.

Das Gerüst der Apparaturen bilden die Platten, die an der Stativstange befestigt sind und die Aufbauten tragen. Die Ausmessungen dieser Platten richten sich nach dem zu konstruierenden Apparatetyp (Abb. 8 bis 10). Als Baumaterial verwendet man entweder Holz oder Kunstharz-Preßpapier.

Beim Arbeiten mit flüssiger Luft empfiehlt es sich, zur Isolierung der Apparatur zusätzlich noch eine Corblanit-Isolierung anzubringen.

Die Führungsstäbe dienen zur Führung der Maltescheibe, die Stabilisierungsstäbe zur Halterung der Platten. Ihre jeweilige Länge und Stärke richtet sich nach dem jeweiligen Apparatetyp. Als Material eignet sich Silberstahl. Die einzelnen Stäbe können durch Flügelmuttern einreguliert werden.

Senkscheibe und Führung sind aus V2A-Stahl hergestellt, desgleichen der Rührer, der in einigen Fällen auch aus Glas gefertigt ist. Wenn die Maltescheibe mit dem Substanzrohr störungsfrei an den Führungsstäben absinkt und auch der Rührer im Substanzrohr zentrisch läuft, kann auf die Führung verzichtet werden. Die Führung aus V2A-Stahl ist so konstruiert, daß sie einerseits das Substanzrohr gut abschließt und andererseits ein zentrisches Laufen des Rührers ermöglicht. In manchen Fällen erfüllt ein gut schließender Gummistopfen mit einem kurzen Messingrohr dieselben Dienste.

Als Substanzrohre werden Glasrohre aus Normal- bzw. Jena-Glas von 5 bis 16 mm Innendurchmesser verwendet, manchmal auch PVC-Schläuche bis zu 50 mm. Letztere werden an einem Ende mit Verschlüssen aus Holz bzw. Stahl versehen und gegebenenfalls mit einem PVC-Kleber abgedichtet.

Als Rührmotor ist jeder Motor geeignet, dessen Tourenzahl stufenlos geregelt werden kann und der in Größe und Leistung zu den jeweiligen Apparaturen paßt. Auch als Senkmotor wird ein stufenlos regelbarer Motor verwendet. Wo ein solcher fehlt, erfüllt ein robuster Wecker dieselben Dienste. Auf der Achse des Senkmotors bzw. des Weckers befindet sich eine Rolle, auf die die drei Senkfaden aufgezogen werden,

die ihrerseits die Senkscheibe mit dem Substanzrohr tragen. Als Material für die Senkfaden eignet sich normale Angelschnur.

E 1.2 Inbetriebnahme der Erstarrungsapparaturen

Nachdem das Substanzrohr beschickt worden ist, wird es zusammen mit dem Rührer in der Senkscheibe befestigt. Bevor jedoch der Rührer mittels Reduzierstück am Rührmotor befestigt wird, deckt man die obere Öffnung des Kupferrohres mit einem Objektträger ab und sichert so dem Substanzrohr eine feste Unterlage. Nach dem Einbau des Rührers und eventuell der Führung, auf die man jedoch meist verzichten kann, werden die drei Senkfäden auf die Rolle gewickelt.

Nun gilt es, die Bildung des Primärkeims abzuwarten. Bei kleinem Rohrdurchmesser genügt es, das Substanzrohr nur ein kleines Stück in das Kupferrohr einsinken zu lassen, wobei nur langsam gerührt wird. Bei größerem Rohrdurchmesser hingegen muß man gegebenenfalls das ganze Erstarrungsrohr vor-kühlen, um die Bildung des Primärkeims nicht unnötigt zu verzögern.

Nach der Bildung des Primärkeims kann die Rührgeschwindigkeit auf den gewünschten Wert gesteigert werden. Aber erst wenn sich eine definierte Phasengrenze in Höhe des oberen Kupferrohr-Niveaus gebildet hat, kann mit dem eigentlichen Normalen Erstarren begonnen werden, indem die Senkvorrichtung freigegeben wird. Die Höhe der Phasengrenze kann durch die Temperatur des Kühlbades, die Rührgeschwindigkeit und den Abstand des Rührers beeinflusst werden.

Am Ende des Normalen Erstarrens wird so verfahren, daß die Schnüre durch Lösen der Rolle gelockert werden. Nach dem Ausbau des Rührers kann dann das Substanzrohr aus der Senkscheibe entnommen werden.

E 2 Bestimmung der Verteilungskoeffizienten

E 2.1 Bestimmung des Anreicherungsfaktors K_A

Die Bestimmung des Anreicherungsfaktors K_A erfolgt in drei Teilabschnitten.

Zunächst wird das Endvolumen V_E bestimmt. Am leichtesten geschieht dies bei Anreicherungen von Farbstoffen, da dann an der Färbung das Endvolumen bestimmt werden kann. Bei Anreicherungen farbloser Substanzen wird das Endvolumen in der Weise bestimmt, daß man den Substanzbarren am Schluß fraktionsweise auftaut und auf Vorhandensein der Beimengung untersucht.

Nach der Bestimmung des Endvolumens V_E läßt sich die Konzentration des gelösten Stoffes C_E im Endvolumen leicht bestimmen, wenn man die Lösungsmittelmenge und die Ausgangskonzentration C_0 berücksichtigt.

Nunmehr läßt sich aus C_E und C_0 der Anreicherungsfaktor K_A berechnen nach:

$$K_A = C_E / C_0 \quad (\text{Gl. 3})$$

E 2.2 Bestimmung des effektiven Verteilungskoeffizienten K_{eff}

Zur Bestimmung des effektiven Verteilungskoeffizienten K_{eff} wird der Substanzbarren nach dem Normalen Erstarren in Fraktionen zerteilt, und die jeweiligen Konzentrationen der Beimengung werden bestimmt. Die erhaltenen Konzentrationen werden auf der Ordinate eines Koordinatensystems als Verhältnis C/C_0 in Beziehung zur relativen Längenkoordinate g aufgetragen.

Die Bestimmung des effektiven Verteilungskoeffizienten K_{eff} erfolgt nach folgender Beziehung:

$$\log (C/C_0) = \log K_{\text{eff}} + (K_{\text{eff}} - 1) \cdot \log (1 - \varepsilon) \quad (\text{Gl. 5})$$

Bei $g = 0$ geht diese Beziehung über in:

$$\log (C/C_0) = \log K_{\text{eff}}$$

Durch Entlogarithmieren ergibt sich dann:

$$C/C_0 = K_{\text{eff}} \quad (\text{Gl. 6})$$

Wenn man also die einzelnen Konzentrationsverläufe im Diagramm auf $g = 0$ extrapoliert, so läßt sich der für die jeweiligen Beimengungen gültige effektive Verteilungskoeffizient K_{eff} leicht auf der Ordinate ablesen.

E 3 Bestimmung der Trenneffekte

E 3.1 Schmelzpunktsbestimmungen

Als Kriterium eines erzielten Trenneffektes bei festen Verbindungen dienten die längs des Substanzbarrens aufgenommenen Schmelzpunkte, die in ein Schmelzpunktsdiagramm eingetragen wurden.

Die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte erfolgte am Leitz-Mikroskopheiztisch mit Thermometerablesung im Okular. Die Fehlergrenze dieser Bestimmungsmethode liegt bei $\pm 1\%$.

Bei hygroskopischen Substanzen wie Phenol, o-Kresol, p-Kresol, Acetamid und Ameisensäure wurden die Bestimmungen in der Glaskapillare durchgeführt.

E 3.2 Titrimetrische Untersuchungen

E 3.2 1 Bestimmung des NH_3 -Gehaltes

Zur Bestimmung des NH_3 -Gehaltes wurden von den jeweiligen Fraktionen etwa 20 bis 200 mg in ein Erlenmeyer-Kölbchen eingewogen und rasch mit dest. Wasser auf 10 ml verdünnt. Die einzelnen Proben wurden sodann mit $n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$ gegen Methylorange titriert.

E 3.2 2 Bestimmung des HCl-Gehaltes

Die Einwaagen wurden wie oben durchgeführt und die einzelnen Proben mit n/10 KOH gegen Phenolphthalein titriert.

E 3.2 3 Bestimmung des AcH-Gehaltes

Die Einwaagen erfolgten in der gleichen Weise wie vorher. Die Titrationen wurden mit n/10 NaOH gegen Phenolphthalein durchgeführt.

E 3.2 4 Bestimmung des H₂O₂-Gehaltes

Bei diesen Untersuchungen mußten die einzelnen Fraktionen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit aufgetaut werden. Dies geschah mit Trockenröhrchen, die mittels PVC-Schläuchen über die Erstarrungsröhrchen gezogen wurden. Von den einzelnen Fraktionen wurden dann 10 bis 100 mg eingewogen und mit dest. Wasser auf etwa 10 ml verdünnt. Die Proben wurden sodann mit einigen Tropfen verd. H₂SO₄ angesäuert und mit n/10 KMnO₄ titriert.

E 3.3 Papierchromatographische Analysen

Im Rahmen dieser Arbeit spielten papierchromatographische Verfahren eine Rolle, meist im Zusammenhang mit radiochemischen Untersuchungen. In vielen Fällen wurden auch Farbreagenzien verwendet.

In Tab. 19 sind die untersuchten Stoffe, das verwendete Papier sowie die jeweiligen Systeme und Farbreagenzien zusammengefaßt.

Tab. 19

Substanz	Papier	System		Farbreagenz
Resorcin	S&S	Benzol	9	2%ige wäßrige Phosphormolybdänsäure und anschließend NH_3 -Dämpfe
Hydrochinon	2043b	Butanol	1	
		Wasser	10	
Pyrogallol		aufsteigend		
Bernsteinsäure	S&S	Benzol	9	Dihydroindanthroazindischwefelsäureesterdinitrium u. Beföhnen
β-Sitosterin	2043b	Butanol	1	
		Wasser	10	
		aufsteigend		
β-Sitosterin	S&S	Benzol	6	$\text{SnCl}_4\text{-CHCl}_3$ -Eisessig (2:16:16) u. 3 Min. bei 110°C erhitzen
Benzochinon-DNP	2043b	Chloroform	4	
Toluchinon-DNP	Formamid	absteigend		
1-Lysin-HCl	S&S	Butanol	4	Ninhydrin u. Beföhnen
1-Leucin	2043b	Eisessig	1	
		Wasser	1	
d,1-Asparaginsäure		absteigend		

E 3.4 Gaschromatographische Messungen

Die gaschromatographische Untersuchung des Benzol-Phenol-Systems erfolgte am Perkin-Elmer Gaschromatographen (Type 116) an einer 2 m Q-Säule (Apiezonfett L). Die Trennung wurde bei 190°C durchgeführt, wobei von jeder Probe 20 µl injiziert wurden. Als Trägergas diente Wasserstoff.

E 3.5 UV-spektroskopische Messungen

E 3.5 1 UV-Spektroskopie von Resorcin

Zur Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Resorcin-T mußten die einzelnen Resorcinflecken auf dem Papier quantitativ bestimmt werden.

Zu diesem Zweck wurden die Papierstreifen an den Stellen der radioaktiven Flecken in Rechtecke von 5 x 3 cm zerschnitten. Diese wurden dann unter gleichen Bedingungen in einem Reagenzglas mit aufgezogenem Kühlmantel in 2,5 ml abs. Methanol eluiert. Danach füllten wir auf 5 ml auf und gaben hiervon für jede Untersuchung 2 ml in eine Quarzglas-Küvette.

Die Höhe der Extinktionsmaxima bei 275 $m\mu$ bestimmten wir im Leitz-Spektralphotometer PMQ II. Aus einer aufgestellten Eichkurve konnten die jeweiligen Substanzmengen dann leicht entnommen werden.

E 3.5 2 UV-Spektroskopie von β -Sitosterin

Zum Vergleich von β -Sitosterin und β -Sitosterin-T wurden die UV-Spektren der beiden Verbindungen aufgenommen. Hierbei wurden jeweils 8 mg in 100 ml UV-Alkohol gelöst und hiervon 1 ml im Leitz-Spektralphotometer PMQ II gemessen.

E 3.6 IR-spektroskopische Messungen

E 3.6 1 IR-Spektroskopie von β -Sitosterin

Zum Vergleich von β -Sitosterin und β -Sitosterin-T wurden außerdem die IR-Spektren der beiden Verbindungen aufgenommen. Hierbei wurden jeweils 2,2 mg eingewogen und mit 1,0 g KBr (Fa. Merck, KBr zur Infrarotspektroskopie) zu Preßlingen verarbeitet. Diese wurden sodann im selbstregistrierenden Leitz-Zweistrahlgerät Nr. 86 durchstrahlt.

E 3.6 2 IR-Spektroskopie von Kaliumbromid

Um bei der Reinigung von Kaliumbromid durch Normales Erstarren den Reinigungseffekt verfolgen zu können, wurden die einzelnen Fraktionen IR-spektroskopisch untersucht. Zu diesem Zweck wurden die einzelnen KBr-Kristallsplitter mit Hilfe der Mikroeinrichtung im selbstregistrierenden Leitz-Zweistrahlgerät Nr. 86 durchstrahlt.

E 3.7 Radiochemische Messungen

E 3.7 1 Autoradiographische Messungen

Zu den autoradiographischen Untersuchungen verwendeten wir die in Abb. 41 gezeigte Versuchsanordnung.

Als Film diente Agfa-Röntgenfilm SSS-klar, der je nach der Stärke der einzelnen Tritium-Präparate 2 bis 20 Tage in Kontakt mit dem Radiochromatogramm gelassen wurde. In manchen Fällen wurde ein Szintillator zugesetzt. Als solcher diente eine Lösung von 3 g p-Terphenyl in 1 l Toluol.

Nach der Exposition wurde der Röntgenfilm aus dem Tank entnommen und bei 19° bis 20° C mit Röntgenfilm-Entwickler Kodak D-19B entwickelt. Nach 6 Minuten Entwicklungszeit kamen die Filme in ein Unterbrecherbad von 2%iger Essigsäure. Das Fixieren, Wässern und Trocknen erfolgte in der bei Normalfilm üblichen Technik.

E 3.7 2 Messungen mit der Methandurchflußzähler

Der Aufbau der Meßanordnung zum Abtasten von Radiochromatogrammen mit dem Methandurchflußzähler ist aus Abb. 39 zu erkennen.

Bei dieser übernimmt der Radlopapierchromatograph FH 452 den Transport des Meßgutes und ermöglicht dessen automatisches Abtasten. Der Streifentransport erfolgt über eine Rolle, die durch einen Synchronmotor angetrieben wird. Durch Montieren verschiedener Rollen können die Transportgeschwindigkeiten variiert werden, wobei der Vorschub

sowohl schrittweise als auch kontinuierlich erfolgen kann. Bei kontinuierlichem Betrieb wählten wir meist einen Vorschub von 60 mm/h.

Die Messung der radioaktiven Flecken erfolgt mit dem kleinen Methandurchflußzähler FH 407 (Nr. 431). Seine Arbeitsspannung ergibt sich aus der aufgenommenen Betriebscharakteristik (Abb. 40) zu 2,6 kV.

Mit Hilfe einer Spezialblende werden die Streifen unmittelbar an den Zählraum des Durchflußzählers herangebracht, wodurch unnötig absorbierende Schichten zwischen Präparat und Zählraum vermieden werden. Der effektive Raumwinkel beträgt daher 2π .

Zum Betrieb des Methandurchflußzählers wird technisch reines Methan verwendet, das über einen Doppeldruckminderer (Zwerg-Regulus) der Methangasflasche entnommen wird. Dieser hat die Aufgabe, den Vordruck des Gases auf den niederen Gebrauchsdruck herabzusetzen. Die meistgebrauchte Blasengeschwindigkeit betrug bei unseren Untersuchungen 1 Blase/sec.

Die vom Methandurchflußzähler kommenden elektrischen Impulse werden vom Strahlungsmeßgerät FH 49, einem kombinierten Zähl- und Integriergerät, verstärkt und geformt, um dann entweder an ein Ratemeter oder ein elektronisches Zählwerk weitergegeben zu werden. Hierdurch wird die Automatisierung der einzelnen Meßprozesse ermöglicht. Die Eingangsempfindlichkeit bei der Messung von T-Verbindungen betrug 10 mV.

Das elektronische Meßwerk ist aus 6 Dekaden aufgebaut, wobei jede Dekade aus einer Zählröhre mit Kippstufe besteht. Als Zählröhre dient die Philips E1T Hochvakuum-Zählröhre, in der ein gelenkter Kathodenstrahl die aufgenommenen

Impulse an Ziffern von 0 bis 9 auf einem Leuchtschirm an der Röhrenwand anzeigt. Bei vierfacher Voruntersetzung können auf diese Weise 3 999 996 Impulse gezählt werden.

Der Integratorteil besteht aus einem Röhrenvoltmeter, das an einem Instrument den zeitlichen Mittelwert (ipm) aufzeichnet. Durch einen gekoppelten Linienschreiber (Metrawatt PC 120) kann der Verlauf der Ratemeteraus-schläge aufgezeichnet werden. Der Schreiber sowie der Zeitdrucker (449) dienen zur selbsttätigen Registrierung der Meßergebnisse; der Schreiber zur Aufzeichnung des zeitlichen Mittelwertes der Impulsfolge, der Zeitdrucker zur Zeitaufzeichnung bei Messungen mit Impulsvorwahl. Durch den Schreibieranpassungsteil wird die Anpassung des Linienschreibers an die Integratorteile des Strahlungs-meßgerätes ermöglicht. Hierbei kann der Nullpunkt des Schreibers unterdrückt und der Meßbereich variiert werden.

E 4 Markierung organischer Verbindungen mit Tritium

E 4.1 Darstellung von β -Sitosterin-T

In ein 20 cm langes Bombenrohr aus Supremax-Glas von 10 mm Innendurchmesser gaben wir 150 mg PtO_2 und 2,0 ml Eisessig und reduzierten den Katalysator mit Wasserstoff, der durch eine dünne Glaskapillare eingeleitet wurde. Am Ende dieses Vorgangs war das feinkörnige, braunstichige Oxyd in eine tiefschwarze, amorphe Aufschlammung von fein verteiltem Platin übergegangen. Den Wasserstoffüberschuß entfernten wir durch Einleiten von Stickstoff.

Zu diesem frisch bereiteten Katalysator gaben wir sodann nacheinander 1,2 g β -Sitosterinacetat, 3,0 ml THO von 200 mC/ml und 3,0 ml Eisessig. Nachdem der ganze Bombeninhalt eingefroren worden war, wurde auf 0,1 Torr evakuiert und das Rohr so abgeschmolzen, daß der Inhalt nach dem Wiederauftauen etwa die Hälfte des Bombenrohrs einnahm. Diese Mischung erhitzen wir 72 h lang unter Schütteln in einem Bombenofen auf 140°C . Am Ende des Versuches wurde der Inhalt vor dem Öffnen des Bombenrohres wiederum eingefroren.

Das β -Sitosterinacetat-T nutschten wir samt Katalysator ab und wuschen den Rückstand sorgfältig mit Wasser aus, lösten ihn anschließend in Äther und filtrierten vom Katalysator ab. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Na_2SO_4 destillierten wir das Lösungsmittel ab, lösten den Rückstand in 50 ml Methanol und 10 ml Benzol und erhitzen unter Zusatz von 60 ml einer 1%igen methanolischen KOH-Lösung 2 h lang am Rückfluß. Die Lösung dampften wir bis zur Feuchte ein, versetzten mit 110 ml Wasser und

nutschten vom ausgeschiedenen β -Sitosterin-T ab. Dieses wurde bis zur negativen alkalischen Reaktion mit dest. Wasser gewaschen und im Exsikkator über CaCl_2 getrocknet. Die Rohausbeute betrug 0,74 g.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in Benzol gelöst, auf eine Kieselgel-Säule gegeben und mit 80 ml eines Gemisches von Benzol-Essigester (10 : 1) eluiert. Dieses vorgereinigte Produkt kristallisierten wir anschließend zweimal aus abs. Methanol um und erhielten 0,69 g an farblosen Nadelchen, die in der Trockenpistole getrocknet wurden. Zur weiteren Reinigung wurde gegebenenfalls noch das Mikro-Zonenschmelzen verwendet.

In analoger Weise wie β -Sitosterin wurde auch Epi-Dehydroandrosteron mit Tritium markiert.

E 4.2 Markierung organischer Verbindungen im Mikromaßstab

E 4.2 1 Markierung in alkalischem Medium

Bei T-Markierungen in alkalischem Medium reduzierten wir 200 Gamma des Katalysators in etwa 1 ml THO in derselben Art und Weise wie vorher beim β -Sitosterin im Makromaßstab. Durch Zugabe von 2,8 mg KOH stellten wir eine etwa n/20 Ausgangslösung her und beschickten das Röhrchen mit einer wäßrigen Lösung des zu markierenden Stoffes.

Zum Schluß wurde die markierte Verbindung in dem Röhrchen selbst durch Normales Erstarren angereichert und an der Oberfläche mit einer Rekord-Spritze entnommen. Nach der papierchromatographischen Entwicklung erfolgte anschließend die radiochemische Auswertung bzw. die Untersuchung mit Farbreagenzien.

E 4.2 2 Markierung in essigsaurem Medium

Bei T-Markierungen in essigsaurem Medium wurden 5 mg des Katalysators in 0,1 ml Eisessig reduziert und der Wasserstoffüberschuß durch Einleiten von Stickstoff entfernt. Die zu markierende Verbindung, die in möglichst wenig Eisessig gelöst war, wurde sodann zugesetzt, anschließend 0,2 ml THO und nochmals etwa 0,2 ml Eisessig, wodurch die obere Wandung des Bombenröhrchens von Spuren radioaktiven Materials gereinigt wurde.

Die Aufarbeitung unterscheidet sich jedoch von der im vorhergehenden Abschnitt, denn die Anreicherungen wurden nicht direkt aus der Lösung durchgeführt. Da Anreicherungen aus essigsauren Lösungen nur unbefriedigend verlaufen, wurde der Inhalt des Bombenröhrchens zunächst mit 1 bis 2 ml Benzol ausgeschüttelt und die benzolische Lösung anschließend durch Normales Erstarren angereichert.

Bei Versuchen mit sehr geringen Mengen überschweren Wassers jedoch konnte der gesamte Inhalt des Bombenröhrchens gleich papierchromatographisch aufgearbeitet werden.

E 5 Herstellung von ringförmigen Substanzschiffchen

Da alle Bemühungen fehlschlügen, Ring-Substanzschiffchen für die Ring-Eiszonenschmelzapparatur durch Gießen in einer Form herzustellen, stellten wir uns diese aus dem entsprechenden Ring-Substanzrohr (Abb. 50) durch Aufschleifen her.

Zu diesem Zweck fixierten wir die jeweiligen Ring-Substanzrohre (Fa. Vakuum-Technik) so in einer Holz- oder Metallform, daß gerade noch die obere Hälfte der Substanzrohre aus der Rinne hervorschaute. Sodann wurden sie mit UHU-Alleskleber bzw. Picein in der Rinne festgekittet und konnten dann an einer horizontalen Schleifscheibe mit Carborund und Wasser nach und nach aufgeschliffen werden (Abb. 48).

Literaturverzeichnis

- 1) A. BITTEL,
Chem. Ing. Techn. 21, 365 (1959)
- 2) W.G. PFANN,
J. Metals 4, (1952)
- 3) W.G. PFANN,
Zone Melting, John Wiley & Sons, Inc., London, New York
(1958) a) S. 10 b) S. 16 c) S. 25 d) S. 78
- 4) H. SCHILDKNECHT und H. VETTER,
Angew. Chem. 72, (1961), in Vorbereitung
- 5) H. VETTER, Dissertation, Universität Erlangen, 1960
S. RÖBLER, Dissertation, Universität Erlangen, 1961
K. MAAS, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1961
W. KRAUS, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1961
- 6) F.W. SCHWAB und E. WICHERS,
J. Res. nat. Bur. Standards 32, 253 (1954)
- 7) G. SCHREIBER und R. SCHUBERT,
Z. phys. Chem. 206, 102 (1956)
- 8) J.S. MATTHEWS und N.D. GOGGESHALL,
Analyt. Chem. 21, 1124 (1959)
- 9) H. SCHILDKNECHT, G. RAUCH und F. SCHLEGELMILCH,
Ch. Z. - Chem. App. 82, 549 (1959)
- 10) R. BRILL,
Angew. Chem. 71, 430 (1959)
- 11) A. LÜTTRINGHAUS,
Houben-Weyl, Bd. I/1,
(1958) a) S. 345 b) S. 364
- 12) W. HÜCKEL und U. WÖRFFEL,
B. 89, 2098 (1956)
- 13) J.A. BURTON, R.C. PRIM und W.P. SLICHTER,
J. Chem. Phys. 21, 1987 (1953)
- 14) G. TAMANN,
Aggregatzustände, L. Voß, Leipzig, 2. Aufl., 1923
S. 216
- 15) C. WEYGAND,
Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle,
Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 2/IIIc,
Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1941
- 16) H. BENONI, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1960
- 17) R.F. RILEY,
J. Amer. Chem. Soc. 72, 5783 (1950)

- 18) U. HOPF, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1960
- 19) U. HOPF, Dissertation, Universität Erlangen, 1961
K. MAAS, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1961
- 20) F. RASCHIG,
C. 1900 II, 1141
- 21) RÜTGERS,
D.R.P. 137584, 141421
- 22) H.M. DAWSON und C.A. MOUNTFORD,
Soc. 113, 928 (1918)
- 23) A.H. ERDENBRECHER,
Angew. Chem. 27, 507 (1924)
BUFFALO ELECTRO-CHEMICAL Co. Inc.,
Schwz. P. 258840 (1949)
- 24) W. DITTMANN, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1959
- 25) R. WOLFGANG, F.S. ROWLAND und C.N. TURTON,
Science 121, 715 (1955)
- 26) F.S. ROWLAND, C. NIGEL und R. WOLFGANG,
J. Amer. Chem. Soc. 78, 2354 (1956)
- 27) F.S. ROWLAND und R. WOLFGANG,
International Conference on Radioisotopes in Scientific
Research, Unesco/NS/RIC/203
- 28) A.N. NESMEYANOV, B.G. DZANTIEV, V.V. POSDIEV und
Y.M. RUMYANTSEV,
Conference on the Use of Radioisotopes in the Physical
Sciences and Industry, Kopenhagen 1960, RICC/321
- 29) R. WOLFGANG, T. PRATT und F.S. ROWLAND,
J. Amer. Chem. Soc. 78, 5132 (1956)
- 30) K.E. WILZBACH,
J. Amer. Chem. Soc. 72, 1013 (1957)
- 31) C. von HOLT und L. von HOLT,
Naturw. 45, 289 (1958)
- 32) J. PANEY,
Naturw. 46, 515 (1959)
- 33) A. WACKER und L. TRÄGER,
Angew. Chem. 72, 168 (1960)
- 34) J.R. FLORINI,
J. Biol. Chem. 235, 367 (1960)
- 35) R. AHRENS, M. SAUER und J. WILLARD,
J. Amer. Chem. Soc. 72, 3285 (1957)
- 36) K.E. WILZBACH und L.M. DORFMAN,
Conference on the Use of Radioisotopes in the Physical
Sciences and Industry, Kopenhagen 1960, RICC/182
- 37) D.K. FUKUSHIMA, T.H. KRITCHEVSKY, M.L. EIDINOFF und
T.F. CALFAGHER,
J. Amer. Chem. Soc. 74, 487 (1952)

- 38) G.V. LEROY, R.G. GOULD, D.M. BERGENSTAL, H. WERBIN und J.J. KABARA,
J. Lab. Clin. Med. 42, 858 (1957)
- 39) W.G. VERLY, H. FIRKET und G. HUNEBELLE,
Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958, A/Conf. 15/P/323
- 40) M. GUT und M. USKOKOVIC,
Naturw. 47, 40 (1960)
- 41) H. SCHILDKNECHT und F. SCHLEGELMILCH,
Conference on the Use of Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry, Kopenhagen 1960, RICC/157
- 42) H. SCHILDKNECHT und H. VETTER,
Angew. Chem. 71, 723 (1959)
- 43) M.L. EIDINOFF und J.E. KNOLL,
Science 112, 250 (1950)
- 44) K.E. WILZBACH, L. KAPLAN und W.G. BROWN,
Science 118, 522 (1953)
- 45) K.E. WILZBACH, K.E. van DYKEN und L. KAPLAN,
Anal. Chem. 26, 880 (1954)
- 46) H. SIMON, H. DANIEL und J.F. KLEBE,
Angew. Chem. 71, 303 (1959)
- 47) C.F. GORDON und A.L. WOLFE,
Anal. Chem. 32, 574 (1960)
- 48) M.L. WHISMAN, B.H. ECCLESTON und F.E. ARMSTRONG,
Anal. Chem. 32, 484 (1960)
- 49) K. BLOCH und D. RITTENBERG,
J. Biol. Chem. 142, 505 (1943)
- 50) H.S. ANKER und K. BLOCH,
J. Amer. Chem. Soc. 66, 1752 (1944)
- 51) D.K. FUKUSHIMA und T.F. GALLAGHER,
J. Biol. Chem. 198, 861 (1952)
- 52) A.T. WILSON,
Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958
- 53) H. SCHÜBEL, Dissertation, Universität Erlangen, 1961
- 54) O. VOLKERT, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1961
- 55) E. SCHUHMACHER,
Helv. 43, 1019 (1960)
- 56) A. PORST, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1961
- 57) H. RÖCK,
Naturw. 43, 81 (1956)
- 58) H.C. WOLF und H.P. DEUTSCH,
Naturw. 41, 425 (1954)

- 59) E.F.G. HERINGTON,
Research 7, 465 (1954)
- 60) E.F.G. HERINGTON,
Endeavour 76, 191 (1960)
- 61) G. HESSE und H. SCHILDKNECHT,
Angew. Chem. 68, 641 (1956)
- 62) H. SCHILDKNECHT,
Z. Naturforsch. 12, 23 (1957)
- 63) H. SCHILDKNECHT und A. MANNL,
Angew. Chem. 69, 634 (1957)

Lebenslauf

Am 23. April 1934 wurde ich als Sohn des Lehrers Franz Schlegelmilch und seiner Ehefrau Maria geb. Franzen in Münster/Westf. geboren.

Nach meiner Übersiedlung nach Herne im Jahre 1945 besuchte ich sieben Jahre das dortige Pestalozzi-Gymnasium und bestand am 27. Februar 1953 die Reifeprüfung.

Nach Beginn des Chemie-Studiums an der PTH-Bamberg im November desselben Jahres wechselte ich im WS 1954/55 zur Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen über. Hier legte ich am 8. November 1956 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 17. Juli 1958 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

